

Annalen der Physik (Leipzig)



ANNALEN

DER

PHYSIK UND CHEMIE.

BAND C.

ANNALEN

DER

PHYSIK

UND

CHEMIE.

VIERTE REIHE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

ZEHNTER BAND.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN UND ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1857.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

ANNALEN
DER
PHYSIK
UND
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN ZU BERLIN

VON

J. C. POGGENDORFF.

HUNDERTSTER BAND.

DER GANZEN FOLGE HUNDERT UND SECHS UND SIEBZIGSTER.

NEBST FÜNF KUPFERTAFELN UND ZWEI STEINDRUCKTAFELN.

LEIPZIG, 1857.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

I n h a l t

des Bandes C der Annalen der Physik und Chemie.

Erstes Stück.

(*Geschlossen am* 8. *Januar* 1857.)

Zweites Stück.

(*Geschlossen am* 9. *Februar* 1857.)

Drittes Stück.

(*Geschlossen am* 13. *März* 1857.)

Viertes Stück.

(*Geschlossen am* 18. *April* 1857.)

Nachweis zu den Kupfertafeln.

1857. ANNALEN No. 1.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND C.

I. *Ueber den Zusammenhang der katalytischen Erscheinungen mit der Allotropie; von C. S. Schönbein.*

(Eine vom Hrn. Verf. mitgetheilte akadem. Einladungsschrift.)

Die Zahl der bis jetzt bekannt gewordenen Erscheinungen, welche man katalytische oder Contactswirkungen zu nennen pflegt, ist schon ziemlich grofs geworden und wird täglich noch mehr wachsen. Berzelius, welcher auf diese räthselhaften Phänomene zuerst aufmerksam machte, wie auch Mitcherlich, der sich mit denselben ebenfalls vielfach beschäftigte, Jeder dieser ausgezeichneten Forscher hat sich wohl gehütet, über die nächste Ursache besagter Erscheinungen auch nur eine Meinung zu äufsern; denn wenn der Eine das Wort »Katalyse«, der Andere den Ausdruck »Contactswirkung« gebrauchte, so wollte Keiner von ihnen, wenn ich sie anders richtig verstanden habe, damit eine Erklärung geben, sollte nur eine eigenthümliche Klasse chemischer Thatsachen kurz bezeichnet werden, und hat man mit diesen Namen in der Wissenschaft Mifsbrauch getrieben, so sind hieran die genannten Männer sicherlich nicht schuld.

Ich halte dafür, das jetzt die Zeit gekommen sey, wo manche der katalytischen Erscheinungen sich besser als bisher verstehen lassen, d. h. auf eine andere Reihe von Thatsachen, welche in den letzten Jahren bekannt geworden sind, bezogen werden können.

Ich spreche hier von der merkwürdigen Fähigkeit mancher einfachen Körper, unter dem Einflusse gewichtloser und gewichtiger Agentien wesentliche Veränderungen in

dem ganzen Complex ihrer Eigenschaften zu erleiden, welche Art von stofflicher Veränderung Berzelius mit dem Worte »Allotropie« bezeichnet hat, und im Folgenden soll versucht werden eine Anzahl katalytischer Erscheinugen auf allotrope Verhältnisse zurückzuführen.

Zuallernächst mufs ich die Thatsache als eine höchst bemerkenswerthe hervorheben, dafs die meisten und auffallendsten Contactswirkungen an Sauerstoffverbindungen wahrgenommen werden, von welchen uns das Wasserstoffsuperoxyd das lehrreichste Beispiel liefert.

Eine Reihe einfacher Materien, wie z. B. das Platin, Gold, Iridium, Silber, Kohle u. s. w., ohne stofflich an der Zersetzung Theil zu nehmen, zerfällen die genannte Verbindung in Wasser und gewöhnliches Sauerstoffgas. Andere katalysirende Substanzen zusammengesetzter Art, indem sie das Wasserstoffsuperoxyd zerlegen, erleiden selbst eine Zersetzung, wie z. B. die Oxyde der vorhin genannten Metalle, welche bekanntlich vollständig reducirt werden, oder eine Anzahl metallischer Superoxyde, welche einen Theil ihres Sauerstoffes verlieren, wie z. B. das braune Bleioxyd, der Braunstein u. s. w.

Diese Zersetzungserscheinungen haben, seit sie durch Thenard entdeckt worden, ihrer Ungewöhnlichkeit halber mit vollem Rechte grofse Verwunderung erregt, und sie sind es auch vorzugsweise gewesen, welche die Aufmerksamkeit der theoretischen Chemiker auf das Gebiet der katalytischen Phänomene hingelenkt haben. Man kann daher die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes mit eben dem Rechte als ein Fundamentalphänomen betrachten, mit dem wir die Elektrolyse des Wassers für das Vorbild aller elektrochemischen Zersetzungen ansehen dürfen.

Wäre es nun möglieh, die nächste Ursache der katalytischen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes zu ermitteln, so vermöchten wir auch diejenige der Katalyse anderer, wenigstens der sauerstoffhaltigen, Verbindungen zu erkennen, gerade so wie die richtige Erklärung der Elektrolyse des Wassers nothwendig auch zur Erklärung

der elektrolytischen Zersetzung aller sauerstoffhaltigen Verbindungen, des Kalis, Bleioxydes u. s. w. führt.

Aus diesem Grunde will ich daher auch das Wasserstoffsuperoxyd als Gegenstand wählen, an dem versucht werden soll, über das Verhältnifs der Katalyse zur Allotropie im Zusammenhange die Ansichten zu begründen, welche ich in den vergangenen Jahren da und dort nur vereinzelt ausgesprochen habe.

So lange die Thatsache noch unbekannt war, deren Ermittelung ich für die wichtigste Entdeckung halte, welche in den neuesten Zeiten auf dem Gebiete der Chemie gemacht worden, die Thatsache nämlich, das einfache Körper die Fähigkeit besitzen, sowohl in Bezug auf ihr chemisches als physikalisches Verhalten in sehr verschiedenen Zuständen zu existiren, konnte auch nicht die Rede davon seyn, den nächsten Grund der Katalyse einzusehen, weil nach meinem Ermessen die unmittelbare Ursache dieses Phänomenes in allotropen Verhältnissen zu suchen ist.

Dafs unter die Zahl der allotropisirbaren Elemente auch der Sauerstoff gehöre, darf jetzt, denke ich, für eben so gewifs angesehen werden, als die Allotropisirbarkeit des Kohlenstoffes, Schwefels, Phosphors u. s. w., und ich habe wiederholt darzuthun versucht, dafs nicht nur der freie, sondern auch der chemisch gebundene Sauerstoff in zwei verschiedenen allotropen Modificationen: als chemisch activer und passiver, als ozonisirter und gewöhnlicher Sauerstoff oder als $\overset{\circ}{O}$ und O zu bestehen vermöge.

Was das zweite Sauerstoffaequivalent des Wasserstoffsuperoxydes betrifft, so unterliegt es für mich keinem Zweifel, dafs es im ozonisirten Zustande existirt, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil es Oxydationswirkungen hervorbringt, welche auch der freie ozonisirte — nicht aber der gewöhnliche Sauerstoff zu bewerkstelligen im Stande ist.

Vom freien $\overset{\circ}{O}$ haben meine Versuche dargethan, dafs er nicht nur durch Erhitzung, sondern auch durch blofse

Berührung mit gewissen Substanzen, z. B. Kohle, den Oxyden der edeln Metalle, den Superoxyden des Bleies, und Mangans, Eisenoxyd u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur in O übergeführt werden kann.

Ist nun, wie ich annehme, das Wasserstoffsuperoxyd wirklich $HO + \overset{o}{O}$, vermag durch die Kohle, das Mangansuperoxyd u. s. w. das freie $\overset{o}{O}$ in O umgewandelt zu werden, und ist es ferner Thatsache, dafs die Kohle u. s. w. $HO + \overset{o}{O}$ in HO und O umsetzt, so scheint es mir in hohem Grade wahrscheinlich zu seyn, dafs die nächste Ursache der durch die genannten Substanzen bewerkstelligten Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes in der Ueberführung des $\overset{o}{O}$ dieser Verbindung in O liege.

Wohl bekannt ist, das Wasser und gewöhnlicher Sauerstoff sich nicht zu Superoxyd vereinigen lassen und letzterer im $\overset{o}{O}$-Zustande existiren mufs, wenn er mit HO verbindbar seyn soll. Dafs der Sauerstoff im Augenblicke seiner elektrolytischen Abtrennung vom Wasserstoff in diesem Zustande sich befindet, ist eine bekannte Thatsache, und eben so, dafs ein Theil dieses Sauerstoffs an der positiven Elektrode mit Wasser zu $HO + \overset{o}{O}$ zusammentritt, während ein anderer Theil frei, bei weitem der gröfste Theil jedoch (wahrscheinlich unter dem Einflusse des Platins) in gewöhnlichen Sauerstoff übergeführt wird. Auch das Bariumsuperoxyd enthält die Hälfte seines Sauerstoffs als $\overset{o}{O}$, und jeder Chemiker weifs, dafs unter Mithülfe einer kräftigen Säure dieses $\overset{o}{O}$ auf HO sich übertragen läfst, worauf ja bekanntlich die gewöhnliche Darstellung des Wasserstoffsuperoxydes beruht.

Wenn aber O als solches mit Wasser keine chemische Verbindung eingehen kann und nur $\overset{o}{O}$ diefs zu thun vermag, so folgt hieraus, dafs das Wasserstoffsuperoxyd durch alle Agentien zersetzt oder katalysirt werden mufs, welche das $\overset{o}{O}$ dieser Verbindung in O überzuführen vermögen;

denn nachdem $\overset{o}{O}$ in O verwandelt ist, sind auch dessen Beziehungen zum Wasser verändert und muſs O austreten.

Die Zustandsveränderung des im Wasserstoffsuperoxyd enthaltenen $\overset{o}{O}$ kann bekanntermaſsen durch die Wärme so rasch bewerkstelligt werden, daſs der verwandelte Sauerstoff unter Explosion vom Wasser sich abtrennt, und ganz ähnlich wirken die edeln Metalle und deren Oxyde; wohl bekannt ist aber auch die Thatsache, daſs die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes, durch welche Mittel sie bewerkstelligt werden mag, immer unter Entwickelung von Wärme stattfindet, woraus zu erhellen scheint, daſs diese Erscheinung auf das Innigste zusammenhänge mit der Ueberführung von $\overset{o}{O}$ in O.

Ich halte es nicht nur für möglich, sondern sogar für höchst wahrscheinlich, daſs bei der Ueberführung der verschiedenen Zustände des Sauerstoffes in einander auch die Beziehungen dieses Körpers zur Wärme verändert werden, oder um meine Ansicht bestimmter auszusprechen, daſs die specifische oder latente Wärme von $\overset{o}{O}$ eine andere und zwar gröſsere als die von O sey, woraus folgen würde, daſs beim Uebergang von $\overset{o}{O}$ in O sich Wärme entbände. Besäſsen wir den ozonisirten Sauerstoff im reinen Zustande, so wäre es leicht, die Richtigkeit dieser Vermuthung auf die unmittelbarste Weise darzuthun: es müſste ein solcher Sauerstoff bei seiner mittelst Kohle, Eisenoxyds, Mangansuperoxyds u. s. w. bewerkstelligten Desozonisation eine Temperaturerhöhung zeigen, falls meine Vermuthung Grund hätte. Die Thatsache jedoch, daſs bei der Abscheidung von Sauerstoff aus Verbindungen, in welchen wir das Vorhandenseyn von $\overset{o}{O}$ annehmen dürfen, eine merklich starke Wärmeentwickelung eintritt, die in manchen Fällen selbst bis zur Glühhitze geht, scheint mir der Vermuthung Raum zu geben, daſs die nächste Ursache dieser Erscheinung in der Ueberführung des gebundenen $\overset{o}{O}$ in O zu suchen sey.

In fraglicher Beziehung liefert uns das Verhalten des chlorsauren Kalis ein äufserst belehrendes Beispiel. Eben bei seinem Schmelzpunkt entbindet dieses Salz noch keine Spur von Sauerstoff, führt man aber in das geschmolzene Chlorat nur geringe Mengen Eisenoxyds u. s. w. ein, so findet nicht nur eine stürmische Entwickelung von gewöhnlichem Sauerstoff statt, sondern es tritt auch eine so starke Entbindung von Wärme ein, dafs die in Zersetzung begriffene Salzmasse sich bis zum Glühen erhitzt.

Dafs im Kalichlorat activer Sauerstoff enthalten sey, zeigen dessen eminente Oxydationswirkungen augenfällig genug, und weil der aus dem Salze abgeschiedene Sauerstoff O ist, so mufs er aus $\overset{o}{O}$ entstanden seyn. Wir können deshalb kaum umhin, die nächste Ursache der während der Zersetzung des Salzes stattfindenden Wärmeentwickelung in etwas Anderem als in der Ueberführung seines $\overset{o}{O}$ in O zu suchen.

Würde die besagte Zersetzung nur in einer einfachen Abtrennung des im Salze enthaltenen Sauerstoffs bestehen, so sollte den gewöhnlichen physikalischen Ansichten gemäfs nicht nur keine Wärmeentwicklung stattfinden, sondern sogar Erkältung eintreten, da hierbei der ursprünglich feste Sauerstoff Gasform annimmt. Weil aber in der Wirklichkeit das Gegentheil geschicht, so scheint mir diese Thatsache auf das bestimmteste dahin zu deuten, dafs bei der Ueberführung von $\overset{o}{O}$ des Kalichlorates in O auch die Beziehungen des Sauerstoffs zur Wärme eine wesentliche Veränderung erleiden.

Aehnlich diesem Salze verhält sich das Wasserstoffsuperoxyd, welches bekanntlich bei seinem Zerfallen in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff eine merkliche Temperaturerhöhung zeigt, und die auffallende Erscheinung, dafs die Oxyde der edeln Metalle, indem sie das Wasserstoffsuperoxyd katalysiren, selbst in Metall und O zerfallen, möchte theilweise wenigstens der Wärme zugeschrieben werden dürfen, die sich in Folge der Zersetzung von HO_2

entbindet. Der Umstand jedoch, dafs viele der Substanzen, welche das freie $\overset{o}{O}$ in O überführen, oder das Wasserstoffsuperoxyd und das Kalichlorat katalysiren, Sauerstoffverbindungen sind, welche selbst $\overset{o}{O}$ enthalten, scheint der Vermuthung Raum zu geben, dafs das gebundene $\overset{o}{O}$ gewisser Substanzen das Vermögen besitze, das $\overset{o}{O}$ gewisser anderer Verbindnngen in O zu verwandeln, dabei in der Regel selbst die gleiche Zustandsveränderung erleidend, so dafs manche $\overset{o}{O}$ haltigen Verbindungen sich gegenseitig zu katalysiren im Stande sind. $MnO+\overset{o}{O}$ und $HO+\overset{o}{O}$ verlieren beide bei ihrer Berührung Sauerstoff und die Temperatur, bei welcher unter diesen Umständen O aus dem Braunstein entbunden wird, ist merklich niedriger, als diejenige, bei der dieses Superoxyd für sich allein Sauerstoff frei werden läfst.

Dadurch, dafs man stark mit Wasser verdünntes Wasserstoffsuperoxyd zur Katalyse anwendet, läfst sich letztere so verlangsamen, dafs die Temperatur dieses Gemisches während der Zersetzung von HO_2 nur unbedeutend sich erhöht, und doch lehrt die Erfahrung, dafs auch unter diesen Umständen die Oxyde der edeln Metalle reducirt werden und die Superoxyde des Bleies, Mangans u. s. w. einen Theil ihres Sauerstoffes im O-Zustande abgeben.

Diese Thatsachen zeigen, dafs bei der Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes das Goldoxyd, Silberoxyd, Bleisuperoxyd u. s. w. nicht durch die Wärme, sondern durch den desozonisirenden Einflufs zersetzt werden, welchen das $\overset{o}{O}$ des $HO+\overset{o}{O}$ auf das mit Gold, Silber oder PbO vergesellschaftete $\overset{o}{O}$ ausübt. Nur in dem Falle, dafs concentrirtes Wasserstoffsuperoxyd katalysirt wird, kann ein Theil des zu diesem Zwecke verwendeten Goldoxydes u. s. w. zersetzt werden in Folge der starken Wärmeentwicklung, welche unter diesen Umständen stattfindet.

In Bezug auf den Gegenstand unserer Erörterung bieten

die Oxydationsstufen des Chlores ein ganz besonderes Interesse dar, weshalb wir sie auch einer nähern Betrachtung unterwerfen wollen.

Wie wohl bekannt, zeichnen sich diese Verbindungen durch ihr starkes Oxydationsvermögen aus und ist es auch Thatsache, dafs keine derselben unmittelbar aus Chlor und gewöhnlichem Sauerstoff gebildet werden kann, eben so wenig als das Wasserstoffsuperoxyd aus Wasser und O, ein weiterer Grund, weshalb ich annehme, dafs der Sauerstoff besagter Verbindungen im $\overset{o}{O}$-Zustande existire. Aus der Richtigkeit dieser Annahme würde aber auch folgen, dafs die Oxydationsstufen des Chlores katalysirt werden müfsten durch alle die Agentien, welche im Stande wären, das $\overset{o}{O}$ dieser Verbindungen in O überzuführen.

Wie nun die Wärme sowohl das freie als das an Wasser gebundene $\overset{o}{O}$ in O umändert, so vermag sie auch das $\overset{o}{O}$ sämmtlicher Oxidationsstufen des Chlores in O überzuführen, und nach meinem Dafürhalten eben dadurch das Zerfallen dieser Verbindungen in Chlor und gewöhnlichen Sauerstoff zu bewerkstelligen. Das $\overset{o}{O}$ des $Cl\overset{o}{O}$, $Cl\overset{o}{O}_3$, $Cl\overset{o}{O}_4$ erleidet bekanntlich diese Zustandsveränderung so leicht, dafs es gefährlich ist, mit den bezeichneten Materien umzugehen; denn sie zersetzen sich unter Detonation bei Temperaturen, die 100° noch nicht oder kaum erreichen.

Von $Cl\overset{o}{O}$ wissen wir, dafs es in Berührung mit Kohlenpulver sofort in Cl und O zerfällt; das gleiche Pulver führt nach meinen Erfahrungen freies $\overset{o}{O}$ augenblicklich in O über, wie es bekanntlich auch rasch $HO + \overset{o}{O}$ in HO und O umsetzt. Wahrscheinlich ist nun, dafs die Kohle in ähnlicher Weise das $Cl\overset{o}{O}$, $Cl\overset{o}{O}_3$, $Cl\overset{o}{O}_4$ zersetzt, in der sie das Wasserstoffsuperoxyd katalysirt, dadurch nämlich, dafs sie das $\overset{o}{O}$ dieser Verbindungen verwandelt.

Dafs selbst das chlorsaure Kali nicht blofs durch die Wärme, sondern auch durch eine Anzahl gewichtiger Agen-

tien katalysirt werden kann, und diese Substanzen die nämlichen sind, welche die Katalyse des Wasserstoffsuperoxydes oder die Umwandelung des freien $\overset{o}{O}$ in O bewirken, sind ebenfalls jetzt wohl bekannte und weiter oben schon erwähnte Thatsachen. Das Kalichlorat, bei seinem Schmelzpunkte noch nicht zersetzbar, wird es durch die Gegenwart von Braunstein, Eisenoxyd u. s. w., und meine neuesten Versuche haben gezeigt, daſs aus einem innigen Gemenge dieses Salzes mit Mangansuperoxyd nachweisbare Mengen Chlores sich entbinden bei einer Temperatur, die noch tief unter dem Schmelzpunkte des Chlorates liegt; welche Thatsache beweiſst, daſs unter dem Einflusse des Mangansuperoxydes selbst die an Kali gebundene und noch feste Chlorsäure katalysirbar ist.

Es muſs auffallend erscheinen, daſs unter den Oxydationsstufen des Chlores gerade diejenige das geringste Oxydationsvermögen besitzt oder die gröſste Beständigkeit zeigt, welche am meisten Sauerstoff enthält, nämlich die Ueberchlorsäure. Sonst pflegt man anzunehmen, wenn der Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen mit einem Körper sich verbindet, daſs das erste Sauerstoffaequivalent inniger an das Radikal gebunden sey als das zweite, dieses stärker als das dritte u. s. w. Nimmt man nun als Maaſs für die Gröſse der z. B. zwischen Chlor und Sauerstoff bestehenden Affinität die Temperaturen an, bei welchen die verschiedenen Oxydationsstufen des ersteren Körpers in ihre Bestandtheile zerfallen, so ist diese Affinität in $Cl\overset{o}{O}$, $Cl\overset{o}{O}_3$, $Cl\overset{o}{O}_4$ und $Cl\overset{o}{O}_5$ kleiner als die in $Cl\overset{o}{O}_7$, weil letzteres noch bei einer Temperatur besteht, bei welcher die übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlores sich zersetzen.

Nach meinem Dafürhalten beruht diese leichtere oder schwierige Zersetzbarkeit der verschiedenen Oxydationsstufen des Chlores nicht auf einer schwächern oder stärkern Anziehung zwischen diesem Körper und dem Sauerstoff, d. h. auf einem lockern oder innigern Gebundenseyn dieses Sauerstoffes, sondern zunächst auf dem schwächern

oder stärkern Widerstande, den das $\overset{o}{O}$ besagter Verbindungen seiner Ueberführung in O entgegensetzt. Erfahrungsgemäfs übt die mit $\overset{o}{O}$ vergesellschaftete Materie einen grofsen Einflufs auf die Temperatur aus, bei welcher dieses $\overset{o}{O}$ in O übergeht: das an HO gebundene $\overset{o}{O}$ wird in O verwandelt, bei einer Temperatur, die weit unter derjenigen liegt, bei welcher das mit PbO vergesellschaftete $\overset{o}{O}$ die gleiche Zustandsveränderung erleidet, und es giebt einige Sauerstoffverbindungen, deren $\overset{o}{O}$ selbst bei den allerhöchsten Hitzgraden nicht in O überführbar ist, wie z. B. das $\overset{o}{O}$ des Eisenoxydes ($Fe_2 O_2 + \overset{o}{O}$), welches $\overset{o}{O}$ unter gegebenen Umständen doch so leicht auf eine Reihe oxydirbarer Substanzen übergetragen werden kann. Warum diefs so sey, wissen wir eben so wenig als wir zu sagen vermögen, weshalb die sieben Aequivalente ozonisirten Sauerstoffes der Ueberchlorsäure sich weniger leicht in O verwandeln lassen, als das $\overset{o}{O}$ der übrigen Oxydationsstufen des Chlores.

Aus Gründen, die von mir wiederholt ausgesprochen worden sind, betrachte ich das Chlor selbst als eine $\overset{o}{O}$haltige Verbindung, als Muriumsuperoxyd $= MuO + \overset{o}{O}$, dessen $\overset{o}{O}$ eben so wenig als das $\overset{o}{O}$ des Eisenoxydes durch die Wärme in O umgewandelt werden kann, weshalb auch weder die eine noch die andere Verbindung in der Hitze sich zersetzt oder Sauerstoff liefert. Bringen wir aber mit $MuO + \overset{o}{O}$ eine Materie zusammen, welche geneigt ist, mit MuO eine Verbindung einzugehen, wie z. B. HO, KO u. s. w., so läfst sich das $\overset{o}{O}$ des Muriumsuperoxydes unter dem gleichzeitigen Einflufs der Wärme oder des Lichtes in O überführen, unter welchen Umständen sich HO, MuO (Salzsäure) bildet und gewöhnlicher Sauerstoff frei wird.

Aehnlich der Wärme und dem Lichte scheinen auch einige gewichtige Agentien auf wasserhaltiges Chlor ein-

zuwirken. Läfst man z. B. bei gewöhnlicher Temperatur durch eine mit feuchtem Kohlenpulver gefüllte Röhre Chlorgas strömen, so entsteht unter ziemlich starker Erhitzung eine so grofse Menge Salzsäure, dafs die damit behaftete Kohle an der Luft dicke weifse Dämpfe ausstöfst. Nach nicht langer Zeit hört die Wärmeentwickelung auf, damit aber auch die Bildung der Salzsäure, und es geht nun das Chlor unverändert über die feuchte Kohle. Eben so erfolgt ziemlich rasch die Erzeugung dieser Säure, wenn man Kohlenpulver mit Chlorwasser schüttelt, wobei eine gegebene Menge jener Materie scheinbar nur eine bestimmte Quantität Chlors in Salzsäure umwandelt, und ist diefs geschehen, so verhält sich in letzterem wie im vorigen Falle diese Kohle völlig gleichgültig gegen Chlorwasser. Diese eintretende Wirkungslosigkeit rührt von einer Hülle von Salzsäure her, welche mit grofser Innigkeit an den Kohlentheilchen haftet und von diesen nur durch eine heftige Glühhitze wieder vollständig entfernt werden kann. Ist diefs bewerkstelligt, so zeigt die Kohle wieder ihre ursprüngliche Wirksamkeit, d. h. die Fähigkeit, Chlor und Wasser schon in der Kälte zur Salzsäurebildung zu bestimmen, um sie unter den vorhin erwähnten Umständen abermals zu verlieren. Die Einbufse dieses Vermögens läfst sich mit dem Verlust der Eigenschaft des Platins Wasserstoff zu entzünden, vergleichen, welchen dieses Metall beim Eintauchen in gewisse Gase, z. B. Schwefelwasserstoff, Selenwasserstoff u. s. w. dadurch erleidet, dafs sich eine Hülle von Schwefel u. s. w. um dasselbe legt. Durch Erhitzen wird dieser Schwefel gerade so entfernt, wie die Salzsäure von der Kohle, und erlangt das Platin wieder die Fähigkeit, den Sauer- und Wasserstoff zur Wasserbildung zu bestimmen.

Die unlängst von mir ermittelte Thatsache, dafs das Kalijodat, gemengt mit Mangansuperoxyd oder Graphit, in freies Jod, gewöhnlichen Sauerstoff und Kali zerfällt, wird schon bei einer Temperatur, die noch ziemlich tief unter dem Schmelzpunkte des Salzes liegt (siehe die Verhand-

lungen der naturforschenden Gesellschaft von Basel, III. Heft neue Reihe), gehört nach meinem Dafürhalten ebenfalls in die Klasse der katalytischen Erscheinungen und beruht zunächst auf einer Ueberführung des $\overset{o}{O}$ der Jodsäure in O.

Die Salpetersäure betrachte ich als eine Verbindung von $NO_2 + 3O$, von welchen drei Aequivalenten ozonisirten Sauerstoffes Eines jedoch leichter in O ausführbar ist als die beiden übrigen. Von der wasserfreien Salpetersäure ist bekannt, dafs sie noch viel leichter in Untersalpetersäure ($NO_2 + 2\overset{o}{O}$) und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt, als das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und O, indem die besagte Säure schon bei der schwächsten Erwärmung unter Explosion die erwähnte Zersetzung erleidet.

Durch die chemische Vergesellschaftung dieser Säure mit Wasser erhält sie allerdings eine gröfsere Beständigkeit, doch ist ihr erstes Hydrat immer noch ziemlich leicht zersetzbar durch Licht und Wärme in Untersalpetersäure und Sauerstoff. Wie diese Agentien, wirkt auch fein zertheilte vegetabilische Kohle schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja nach meinen Erfahrungen noch unter dem Eispunkte auf das Monohydrat ein, ohne das hierbei eine merkliche Menge Kohlensäure sich erzeugte. Es ist daher kaum daran zu zweifeln, dafs Kohlenpulver die wasserfreie Salpetersäure allerwenigstens eben so lebhaft als das Wasserstoffsuperoxyd katalysiren würde.

Ihres ausgezeichneten oxydirenden Vermögens halber gehört die Uebermangansäure ($Mn_2O_7 = Mn_2O_2 + 5\overset{o}{O}$) zu den merkwürdigsten Sauerstoffverbindungen; denn schon in der Kälte giebt sie einen Theil ihres Sauerstoffes an eine Menge oxydirbarer Substanzen mit gröfster Bereitwilligkeit ab, und zwar in der Regel drei Aequivalente. Es sind mit andern Worten die meisten ihrer Reactionen so, dafs man die wäfsrige Säure als eine Verbindung des Mangansuperoxydes mit Wasserstoffsuperoxyd $= 2MnO\overset{o}{O} + 3HO\overset{o}{O}$ ansehen könnte. Von den fünf Aequivalenten $\overset{o}{O}$, welche

wir in der Uebermangansäure anzunehmen haben, sind jedenfalls drei leichter als die beiden übrigen übertragbar auf oxydirbare Materien, woher es eben kommt, dafs diese in der Regel Mangansuperoxydhydrat aus der wäfsrigen Säure fällen. Dafs die vegetabilische Kohle diese Säure in Mangansuperoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerlegt, ohne selbst eine Oxydation zu erleiden, hat schon Frommherz gezeigt, und es erhellt somit auch aus dieser Thatsache, dafs die Katalyse der besagten Säure zunächst auf einer durch die Kohle bewerkstelligten Zustandsveränderung eines Theils ihres Sauerstoffgehaltes beruht.

Nach meinen Beobachtungen bewirkt auch das Licht die Katalyse der Uebermangansäure, aber viel langsamer als die Kohle, und dafs die möglichst von Wasser befreite Säure schon bei einem mäfsigen Wärmegrad in Mangansuperoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt, ist eine wohl bekannte Thatsache und der Grund, weshalb bis jetzt die Säure noch nicht im wasserfreien Zustand erhalten worden. Sollte es einmal gelingen, trockene Uebermangansäure darzustellen, so wird dieselbe sehr wahrscheinlich wie die wasserfreie Salpetersäure oder die unterchlorichte Säure sich verhalten, d. h. drei Aequivalente ihres $\overset{o}{O}$ ebenso leicht in O überführen lassen, als diefs die Salpetersäure oder die unterchlorichte Säure einem Aequivalent ihres $\overset{o}{O}$ gestattet. Es dürfte daher auch die freie Uebermangansäure schon bei einer verhältnifsmäfsig schwachen Temperaturerhöhung in Mangansuperoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerfallen, wie unter den gleichen Umständen die wasserfreie Salpetersäure oder die unterchlorichte Säure, die Eine in $NO_2 + 2\overset{o}{O}$ und O, die Andere in $MnO + \overset{o}{O}$ (Cl) und ebenfalls O sich umsetzt [1]).

1) Seit diese Abhandlung geschrieben worden, was im März geschah; hat Hr. Thenard der jüngere eine Notiz veröffentlicht, in welcher er anzeigt, dafs es ihm gelungen sey, die Uebermangansäure im wasserfreien Zustande darzustellen, und dafs dieselbe aufserordentlich leicht in Mangansuperoxyd und gewöhnlichen Sauerstoff zerfalle.

Bei diesem Anlafs will ich nicht unbemerkt lassen, dafs nach meiner Meinung der nächste Grund, weshalb manche Sauerstoffverbindung so schwierig oder gar nicht im isolirten Zustand erhalten werden kann, in der Leichtigkeit zu suchen ist, mit der entweder alles darin enthaltene $\overset{o}{O}$ oder ein Theil desselben in O übergeht. Die Salpetersäure $= NO_2 + 3\overset{o}{O}$ liefs sich deshalb so lange nicht wasserfrei erhalten, weil ihr drittes $\overset{o}{O}$-Aequivalent schon bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur in O verwandelt und dadurch das Zerfallen derselben in NO_4 und gewöhnlichen Sauerstoff verursacht wird. Die Chlor-, Brom-, Ueberman-gan-, Eisensäure u. s. w. sind bis auf diese Stunde noch nicht isolirt worden, eben der leichten Ueberführbarkeit eines Theiles ihres $\overset{o}{O}$ in O wegen.

Alle die bisher besprochenen katalysirbaren Substanzen sind Verbindungen, deren ganzer oder theilweiser Sauerstoffgehalt im $\overset{o}{O}$-Zustande angenommen werden darf. Nun giebt es aber eine grofse Zahl von Verbindungen, welche den Sauerstoff als O enthalten und aus welchen derselbe weder durch die Wärme noch das Licht abgeschieden werden kann. Das Wasser, Kali, Bleioxyd u. s. w. sind Sauerstoffverbindungen dieser Art und keine derselben ist bis jetzt mittelst einer gewichtigen Substanz katalysirt worden. Gemäfs den oben entwickelten Ansichten könnte eine solche Katalyse nur bewerkstelliget werden durch ein Agens, welches das O des Kalis, Wassers, Bleioxydes u. s. w. in $\overset{o}{O}$ überzuführen vermöchte.

Ein solches Agens haben wir in dem Volta'schen Strom, durch welchen das Wasser unmittelbar in H und $\overset{o}{O}$, das Bleioxyd in Pb und $\overset{o}{O}$ u. s. w. zerfällt wird; da ich aber diesen Gegenstand schon anderwärts (siehe in den Verhandlungen der naturforchenden Gesellschaft von Basel den Aufsatz über die chemischen Wirkungen der Elektricität u. s. w.) umständlich erörtert habe, so will ich hier

nicht weiter in ihn eintreten und nur noch bemerken, dafs mir das Vorhandenseyn von Substanzen nicht unmöglich zu seyn scheint, welche das Vermögen besitzen, auch das O einer Verbindung in $\overset{o}{O}$ überzuführen und dadurch die Katalyse derselben zu bewerkstelligen.

Noch bleibt mir eine andere Klasse chemischer Erscheinungen zu besprechen übrig, die ebenfalls zu den Contactswirkungen gezählt werden können und gleichsam das Gegenstück zu den katalytischen Phänomenen bilden, von welchen bisher die Rede gewesen: ich meine die chemischen Verbindungen, welche unter dem Berührungseinflusse mancher Materien geschlossen werden.

Auch bei dieser Klasse von Erscheinungen ist hervorzuheben, dafs die meisten derselben, wo nicht alle, auf den Sauerstoff sich beziehen, d. h. in Oxydationen bestehen, welcher Umstand nach meinem Ermessen die gröfste Beachtung verdient.

Bei gewöhnlicher Temperatur geht O weder mit irgend einem einfachen Körper noch mit der gröfsern Zahl oxydirbarer zusammengesetzter Materien chemische Verbindungen ein, während unter den gleichen Umständen $\overset{o}{O}$ mit den meisten Elementarstoffen und den der Sauerstoffaufnahme fähigen zusammengesetzten Körpern bereitwilligst sich vergesellschaftet. Aus diesen und andern Gründen, die schon sonstwo geltend gemacht worden sind, bin ich zu der Ansicht gelangt, dafs O als solcher mit keiner Materie verbindbar und $\overset{o}{O}$ allein fähig ist Oxydationen zu bewerkstelligen, ob hierbei $\overset{o}{O}$ als solcher in die Verbindung eingehe oder in dieser als O existire. Wie man leicht sieht, würde aus der Richtigkeit dieser Annahme folgen, dafs O immer erst in $\overset{o}{O}$ übergeführt werden mufs, wenn die Oxydation irgend eines Stoffes zu Stande gebracht werden soll.

Die Umänderung von O in $\overset{o}{O}$ läfst sich, wie diefs meine Versuche dargethan haben, in vielfacher Weise bewerk-

stelligen: durch ungewichtige wie durch gewichtige Agentien; da aber der allotropisirende Einflufs, den z. B. die Elektricität auf O ausübt, den Gegenstand unserer Erörterung nicht ganz unmittelbar berührt, so sollen hier hauptsächlich nur die von gewichtigen Agentien hervorgebrachten ozonisirenden Wirkungen besprochen werden und von dem gewöhnlichen Phosphor, der sicherlich einer der ausgezeichnetsten Körper dieser Art ist, zunächst die Rede seyn.

Wie wohl bekannt, erlangt der gewöhnliche Sauerstoff, nachdem er unter geeigneten Umständen mit Phosphor in Berührung gesetzt worden, das Vermögen, nicht nur diesen selbst, sondern auch noch eine grofse Anzahl einfacher und zusammengesetzter Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren, mit welchen Materien jenes Element ohne die Anwesenheit des Phosphors nicht sich vergesellschaften würde. Silber und Blei werden durch den so beumständeten Sauerstoff zu Superoxyden, Stickstoff (bei Anwesenheit von HO, KO u. s. w) zu Salpetersäure oxydirt, Jodkalium unter Jodausscheidung zerlegt, das gelbe Blutlaugensalz in das rothe übergeführt, SO_2 sofort in SO_3, PbS in PbO, SO_3, das in Schwefelsäure gelöste Indigblau in Isatin verwandelt u. s. w.

Wenn nun aber auch die Berührung zwischen Phosphor und gewöhnlichen Sauerstoff unerläfslich ist, damit letzterer die Fähigkeit erlange, die erwähnten Oxydationen zu bewerkstelligen, so bedarf es jedoch hiezu nicht eines andauernden Contacts zwischen beiden Körpern. Der Sauerstoff, nachdem er den specifischen Einflufs des Phosphors erfahren hat, fährt fort ein eminentes oxydirendes Vermögen zu zeigen, auch wenn zwischen ihm und dem Phosphor die Berührung aufgehoben wird.

Die Richtigkeit dieser Angabe erhellt aus der einfachen Thatsache, dafs atmosphärischer Sauerstoff, welcher einige Zeit über Phosphor gestanden, nach Entfernung des letztern noch alle die Oxydationen bewerkstelligt, welche er während der Anwesenheit des Phosphors zu Stande bringt,

weshalb wir auch berechtigt sind anzunehmen, dafs dieser Körper das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zu allotropisiren, d. h. O in $\overset{o}{O}$ überzuführen.

Bekanntlich wirkt die Elektricität ohne Beihülfe irgend einer gewichtigen Materie eine gleiche Zustandsveränderung des Sauerstoffes; denn unter elektrischem Einflusse bringt dieses Gas alle die Oxydationen zu Stande, welche der durch Phosphor veränderte Sauerstoff bewerkstelligt, und zwar zeigt auch in diesem Falle der Sauerstoff seine chemische Wirksamkeit nicht nur während der Dauer, sondern auch nach dem Aufhören der elektrischen Einwirkung.

Aus den angegebenen Thatsachen geht hervor, dafs der katalytische Einflufs der Elektricität und des Phosphors sich auf den Sauerstoff bezieht und zunächst in einer allotropen Modification dieses Körpers besteht, weshalb auch gestattet seyn wird, anstatt von einem katalytischen oder Berührungseinflusse des Phosphors von einem allotropisirenden zu reden.

Bekannt ist, dafs noch ebenfalls einfache Stoffe auf O eine Wirkung hervorbringen, welche in mehrfacher Beziehung mit derjenigen des Phosphors verglichen werden kann, und es zeichnet sich in dieser Hinsicht das Platin ganz besonders aus, obwohl ihm auch noch die übrigen edeln Metalle gleichen. Die auffallendste Wirkung ist sicherlich die Verbindung, welche das Platin zwischen gewöhnlichen Sauerstoff und Wasserstoff bewerkstelligt unter Umständen, unter welchen diese beiden Körper sonst vollkommen gleichgültig gegen einander sich verhalten.

Eben so weifs man schon längst, dafs die Anwesenheit des Platins den gewöhnlichen Sauerstoff zu einer Reihe anderer Oxydationswirkungen bestimmt, z. B. zur Umwandlung von SO_2 in SO_3, des Weingeistes in Essigsäure und Wasser u. s. w. Ich habe gefunden, dafs der mit Platin in Berührung stehende Sauerstoff die Guajaktinctur bläut, feuchtes mittelst Indigolösung gebläutes Papier bleicht u. s. w.,

Wirkungen, welche der durch Elektricität oder Phosphor allotropisirte Sauerstoff ebenfalls hervorbringt.

Schon Thenard hat gezeigt, dafs Gold, Silber und die übrigen edeln Metalle die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Wasserstoff einleiten bei Temperaturen, bei welchen sich diese Elemente für sich allein noch nicht vereinigen, und von mir ist ermittelt worden, dafs gewöhnlicher Sauerstoff in Berührung mit jenen Metallen, falls sie sich im fein zertheilten Zustande befinden, die Guajaktinctur auf das Tiefste bläuen.

Auch das Quecksilber verhält sich so, und da seines flüssigen Zustandes halber die Berührung zwischen ihm, dem Sauerstoff und oxydirbaren Materien sehr leicht und vollkommen sich bewerkstelligen läfst, so können wir unter dem Einflusse dieses Metalls noch besser als mit Gold, Silber. u. s. w. manche Oxydationswirkung hervorbringen.

Frisch bereitete Guajaktinctur mit chemisch reinem Quecksilber und gewöhnlichem Sauerstoffgas geschüttelt, färbt sich augenblicklich tiefblau; Wasser mittelst Indigolösung etwas gebläut, wird bei gleicher Behandlung entfärbt; wäfsrige Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Cyanwasserstoffsäure treten ihren Wasserstoff mehr oder weniger rasch an den freien Sauerstoff ab, welcher mit Quecksilber in Berührung steht, und zwar unter Bildung von Chlor-, Brom-, Jod-, Schwefel- und Cyanquecksilber. Beim Schütteln von Jodkaliumlösung mit Quecksilber und Sauerstoffgas bildet sich Jodquecksilberkalium unter Auftreten von freiem Kali u. s. w. Diese und noch andere unter der Vermittelung des Quecksilbers hervorgebrachten Oxydationswirkungen weisen augenfälligst den chemisch erregenden Einflufs nach, welchen dieses Metall auf den gewöhnlichen Sauerstoff ausübt, zeigen mit anderen Worten, dafs das Quecksilbes dieses Gas in einen Zustand versetzt, in welchem es chemisch wie der durch Elektricität oder Phosphor veränderte Sauerstoff wirkt; aus welcher Thatsache wir deshalb auch wohl den Schlufs ziehen dürften, dafs die erwähnten katalytischen Wirkungen des Queck-

silbers eben so wie diejenigen des Platins, Goldes, Phosphors u. s. w. auf einem allotropisirenden Einflufs beruhen, den diese Materien auf den gewöhnlichen Sauerstoff ausüben.

Mit Bezug auf ihre Fähigkeit, in dem chemischen Zustande des gewöhnlichen Sauerstoffs eine grofse Veränderung herbei zu führen, giebt es eine ziemlich zahlreiche Klasse von Substanzen, welche in theoretischer Hinsicht von der gröfsten Wichtigkeit sind und denen wir deshalb auch unsere besondere Aufmerksamkeit schenken müssen. Es sind diefs nämlich solche Materien, welche mit dem gewöhnlichen Sauerstoff bereitwilligst sich vergesellschaften, denselben aber hierbei so verändern, dafs er aus dieser Verbindung mit Leichtigkeit auf andere oxydirbare Substanzen sich übertragen läfst, d. h. ein Verhalten zeigt, ganz ähnlich demjenigen, das den durch Elektricität und Phosphor modificirten Sauerstoff kennzeichnet.

Bei weitem die merkwürdigste Materie dieser Art ist das Stickoxyd (NO_2), welches selbst in der Kälte und Dunkelheit mit zwei Aequivalenten gewöhnlichen Sauerstoffs zu der sogenannten Untersalpetersäure zusammentritt, von der wir wissen, dafs sie die Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes einer grofsen Anzahl oxydirbarer Substanzen bereitwilligst überläfst, d. h. als ein eminent oxydirendes Agens sich verhält. Sie zerstört mit Leichtigkeit das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau, bläut auf das Tiefste die Guajaktinctur, scheidet Jod aus dem Jodkalium ab, führt wäfsrige schweflichte Säure sofort in Schwefelsäure, das gelöste gelbe Blutlaugensalz in das rothe über u. s. w., und wird bei diesen Reactionen NO_2 ausgeschieden.

Aus diesen Thatsachen erhellt, dafs die zwei Aequivalente Sauerstoffes, welche von dem Stickoxyd aufgenommen worden, in vielen Fällen ganz so wie der durch Elektricität oder Phosphor allotropisirte Sauerstoff wirken, weshalb wir auch annehmen dürfen, dafs die Untersalpetersäure nichts anderes sey als ozonisirtes Stickoxyd oder $NO_2 + 2\overset{0}{O}$.

Ist aber diese Annahme zulässig, so folgt weiter, dafs das Stickoxyd in einem ganz ausgezeichneten Grade das Vermögen besitzt, den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren, und da NO_2 den O nicht nur in $\overset{o}{O}$ überführt, sondern auch mit diesem $\overset{o}{O}$ als solchem sich verbindet, so darf das Stickoxyd als der ausgezeichnetste Sauerstofferreger und $\overset{o}{O}$träger angesehen werden, und spielt dasselbe daher auch bei gewissen Oxydationsprocessen, z. B. bei der Umwandlung von SO_2 in SO_3 mittelst des atmosphärischen Sauerstoffs eine so wichtige Rolle.

Die erste Oxydationsstufe des Mangans und des Eisens zeichnen sich bekanntlich durch die Leichtigkeit aus, mit der sie durch gewöhnlichen Sauerstoff zu Mangan- oder Eisenoxyd oxydirt werden, und von dem zu dem Mangan- oder Eisenoxydul getretenen Sauerstoff ist wohl bekannt, dafs er in manchen Fällen gerade so wie das mit NO_2 vergesellschaftete O sich verhält. Das Manganoxyd bläut schon für sich allein die Guajaktinctur, das Eisenoxyd, wenn es in einer Säure gelöst ist; das Manganoxyd zerstört die Indigolösung, eben so das gelöste Eisenoxyd; das Manganoxyd oxydirt die schweflichte Säure, das gleiche thut das Eisenoxyd und dessen Salze. Kurz das eine und das andere Oxyd verhält sich ähnlich der Untersalpetersäure als oxydirendes Agens, weshalb wir auch MnO und FeO dem NO_2 vergleichen und wie dieses als Sauerstofferreger und $\overset{o}{O}$träger ansehen dürfen. Wäre das Mangan- oder Eisenoxydul flüssig oder luftig anstatt fest, so würden diese Substanzen höchst wahrscheinlich eben so rasch und energisch wie das NO_2 den gewöhnlichen Sauerstoff ozonisiren.

Wenn auch dem Grade, doch nicht der Art nach verschieden von NO_2, MnO, FeO verhalten sich noch andere metallische Oxyde und ist in dieser Beziehung das Baryumoxyd hervorzuheben, welches in der Kälte zwar völlig gleichgültig gegen den gewöhnlichen Sauerstoff sich zeigt, aber doch mit diesem schon bei einer mäfsig hohen Temperatur

zu Baryumsuperoxyd zusammentritt. Dafs der von BaO aufgenommene Sauerstoff im $\overset{o}{O}$-Zustande sich befindet, bedarf, denke ich, keiner weitern Begründung und es erhellt somit, dafs auch BaO wie NO_2 u. s. w. den gewöhnlichen Sauerstoff zu ozonisiren oder allotropisiren vermag. Bekannt ist, dafs KO, NaO dem BaO ähnlich sich verhält.

Auch das Bleioxyd ist in der Kälte vollkommen gleichgültig gegen den gewöhnlichen Sauerstoff; es wandelt sich aber bei erhöhter Temperatur theilweise wenigstens in Superoxyd um, das mit dem Reste des Oxydes zu Mennige sich verbindet, und dafs ein Sauerstoffaequivalent des braunen Bleioxydes im ozonisirten Zustande sich befindet, zeigen die oxydirenden Wirkungen dieser Verbindung deutlich genug. Wir dürfen daher auch dem Bleioxyd das Vermögen zuschreiben, unter gegebenen Umständen O in $\overset{o}{O}$ überzuführen und Träger dieses $\overset{o}{O}$ zu seyn. Dafs der durch Elektricität oder Phosphor ozonisirte Sauerstoff schon in der Kälte mit PbO zu Superoxyd sich vereinigt, habe ich bereits vor Jahren gezeigt.

Das Vermögen, O in $\overset{o}{O}$ zu verwandeln, beschränkt sich indessen nicht blos auf unorganische Substanzen; denn nach meinen neuern Erfahrungen giebt es auch eine Anzahl organischer Materien, welche eine sauerstofferregende und $\overset{o}{O}$tragende Rolle spielen, unter welchen ich zunächst die Camphenöle hervorhebe, als deren Vorbild das Terpentinöl gelten kann. Von diesem Oele haben meine Versuche dargethan, dafs es selbst in der Kälte Sauerstoff aufnimmt, verhältnifsmäfsig rasch unter dem Einflufs des Sonnenlichtes, viel langsamer in der Dunkelheit. Dieser zu dem Oele getretene Sauerstoff bringt aber nicht sofort eigentliche Oxydationswirkungen hervor, wie daraus deutlich erhellt, dafs derselbe sich wieder auf eine Reihe oxydirbarer Körper unorganischer und organischer Art übertragen läfst, d. h. das mit Sauerstoff beladene Terpentinöl als ein kräftig oxydirendes Agens sich verhält. Es scheidet z. B. Jod aus dem Jodkalium ab, führt die schweflichte Säure augen-

blicklich in Schwefelsäure über, oxydirt Phospor erst zu PO_3, dann zu PbO_5, die Eisenoxydulsalze zu Oxydsalzen, das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau zu Isatin u. s. w., wie man sieht alles Oxydationswirkungen, denen vollkommen gleich, welche der durch Elektricität oder Phosphor allotropisirte Sauerstoff hervorbringt.

Wir dürfen daher auch dem Terpentinöl wie dem Phosphor, Stickoxyd u. s. w. das Vermögen zuschreiben, den gewöhnlichen Sauerstoff zu allotropisiren, und da dieses Oel, nachdem ihm sein $\overset{o}{O}$ mittelst oxydirbarer Substanzen entzogen worden, wieder aufs Neue Sauerstoff aufzunehmen und diesen in den $\overset{o}{O}$-Zustand überzuführen vermag, so können wir es noch insbesondere dem Stickoxyd vergleichen und wie letzteres als einen Sauerstofferreger und $\overset{o}{O}$träger ansehen.

Ich will bei diesem Anlasse bemerken, dafs es mir gelungen ist, im verflossenen Winter ein Terpentinöl zu erhalten, das über zwei Procente ozonisirten Sauerstoffs enthielt, wie man aus der Thatsache ersehen kann, dafs ein Gramm des besagten Oeles im Stande war, 220 Gramme meiner Normal-Indigotinctur zu zerstören, die so titrirt ist, dafs 10 Gramme derselben durch ein Milligramm $\overset{o}{O}$ entbläut werden.

Dieser Sauerstoff verhält sich indessen selbst in der Kälte nicht ganz gleichgültig gegen die Bestandtheile des mit ihm vergesellschafteten Terpentinöls: er wirkt allmählich wirklich oxydirend auf diese Flüssigkeit ein, dadurch die Bildung von Harz, Wasser, Kohlensäure u. s. w. verursachend. Diese Wirkung findet um so rascher statt, je höher die Temperatur des $\overset{o}{O}$haltigen Oels ist, woher es eben kommt, dafs man das Terpentinöl zur Winterzeit ungleich stärker mit $\overset{o}{O}$ beladen kann, als diefs im Sommer möglich ist; obgleich die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffs, alle übrigen Umstände: Insolation u. s. w. sonst gleich, in der Wärme rascher als in der Kälte erfolgt, wie

aus der Thatsache hervorgeht, das völlig $\overset{o}{O}$freies Terpentinöl zur dünnen Schicht ausgestrichen und im Sommer der Luft und dem Licht ausgesetzt zu Harz eintrocknet in viel kürzerer Zeit, als diefs unter sonst gleichen Umständen im Winter geschieht. Diese Harzbildung, wie die Oxydation der schweflichten Säure zu Schwefelsäure oder des Indigoblaues zu Isatin u. s. w., wird nicht durch O, sondern durch $\overset{o}{O}$ bewerkstelligt.

Wäre die Allotropie des Sauerstoffs noch nicht entdeckt und somit auch das allotropisirende Vermögen des Terpentinöles noch unbekannt, so würde die Thatsache, dafs der mit diesem Oele in Berührung stehende Sauerstoff eine Reihe von Substanzen oxydirt, gegen welche er für sich allein chemisch gleichgültig ist, als eine Contacts- oder katalytische Wirkung des besagten Camphenöles betrachtet werden. Heute jedoch können wir um einen kleinen Schritt weiter gehen und wie so viele andere sogenannten katalytischen, so auch die vom Terpentinöle veranlafsten Oxydationswirkungen auf eine von dieser Substanz bewerkstelligte allotrope Modification des Sauerstoffes zurückführen.

Aehnlich dem Terpentinöle verhalten sich nicht nur die übrigen Camphenöle und der gewöhnliche Aether, sondern auch noch viele andere organische Materien, und eine der interessantesten derselben ist in dem Safte vieler Pilze enthalten, von der ich im vorigen Jahre zeigte, dafs sie den gewöhnlichen Sauerstoff selbst in der Dunkelheit aufnimmt und so verändert, dafs derselbe sich leicht auf andere oxydirbare Stoffe übertragen läfst, eine Substanz also, die wieder dem Stickoxyd vergleichbar als Sauerstofferreger und als $\overset{o}{O}$träger sich verhält.

Ganz analoge Materien, was diese chemische Verrichtung betrifft, finden sich durch eine grofse Zahl von Pflanzen, wahrscheinlich durch alle mehr oder minder reichlich verbreitet. Ich habe solche in den verschiedensten Pflanzengattungen angetroffen und will hier beifügen, dafs die

grofse Verbreitung solcher organischen ozonisirenden Materien mittelst der frisch bereiteten Guajaktinctur sehr leicht sich nachweisen läfst. Jede Substanz, welche diese Harzlösung in Berührung mit der atmosphärischen Luft bläut, hat das Vermögen, O in $\overset{o}{O}$ überzuführen, und jede Materie, welche diese Färbung schon ohne Beiseyn von O verursacht, ist als $\overset{o}{O}$träger anzusehen.

Das in Schwefelsäure gelöste Indigoblau ist ein anderes höchst werthvolles Mittel, die verschiedenen Zustände des Sauerstoffs zu erkennen, und findet zu diesem Zwecke häufig da eine Anwendung, wo die Guajaktinctur nicht dienen könnte. Da der genannte Farbstoff wohl durch $\overset{o}{O}$, nicht aber durch O zu Isatin oxydirt wird, so läfst sich auch aus der Entbläuung oder Unveränderlichkeit der Indigolösung abnehmen, ob unter gegebenen Umständen O in $\overset{o}{O}$ übergeführt worden sey oder nicht.

Ich habe schon vor Jahren gezeigt, dafs die Indigotinctur durch den gewöhnlichen Sauerstoff zerstört wird, falls man beide Materien mit einer Anzahl unorganischer und organischer Substanzen in Berührung setzt. Unter den unorganischen Stoffen zeichnet sich, wie diefs kaum mehr ausdrücklich bemerkt zu werden braucht, der Phosphor ganz besonders aus, welcher im fein zertheilten Zustande mit atmosphärischer Luft und Indigolösung geschüttelt, diese schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell und bei etwas erhöhter sehr rasch zerstört.

Ueber diese Wirkung verwundern wir uns nicht mehr, weil wir jetzt wissen, dafs unter den erwähnten Umständen der Phosphor den atmosphärischen Sauerstoff ozonisirt und die Zerstörung der Indigolösung auch ohne die Anwesenheit des Phosphors bewerkstelligt werden kann, dadurch nämlich, dafs man die atmosphärische Luft erst einige Zeit mit dem Phosphor in Berührung stehen läfst, diesen dann entfernt und hierauf die so behandelte Luft mit besagter Indigotinctur zusammen schüttelt. Dafs diese Wir-

kung von dem durch den Phosphor allotropisirten Sauerstoff herrührt, ist kaum nöthig zu sagen.

Unter den organischen Substanzen verhalten sich zunächst die Camphenöle und der gewöhnliche Aether ähnlich dem Phosphor, mit dem Unterschiede jedoch, dafs jene Materien weniger kräftig als der letztgenannte Körper reagiren und ihre Wirksamkeit durch das Licht wesentlich erhöht wird, während diejenige des Phosphors von diesem Agens völlig unabhängig zu seyn scheint. Diesen chemisch erregenden Einflufs ermittelt man bequem mit Wasser, das durch Indigolösung stark gebläut worden und welches man mit $\overset{o}{O}$freiem Terpentinöl oder Aether zusammen bringt. Unter diesen Umständen entfärbt sich das gebläute Wasser, und zwar im Lichte rascher als in der Dunkelheit.

Aehnliche Ergebnisse erhält man, wenn die verdünnte Indigolösung mit Weingeist, Wein, Bier, Holzgeist, Weinsäure, Oelsäure, Leinöl u. s. w. vermengt und der Einwirkung der atmosphärischen Luft unter Lichteinflufs ausgesetzt wird, woraus erhellt, dafs auch diese Substanzen die Fähigkeit besitzen, O zu bestimmen, das gelöste Indigoblau zu Isatin zu oxydiren, d. h. in $\overset{o}{O}$ überzuführen.

Dafs in Folge der Oxydirbarkeit der Bestandtheile dieser Substanzen letztere selbst eine Oxydation erleiden durch den Sauerstoff, den sie modificirt haben, ist eben so selbstverständlich als die Thatsache, dafs der durch den Phosphor ozonisirte Sauerstoff mit jenem Körper zu phosphorichter Säure zusammentritt. Es würde deshalb, glaube ich, eine unrichtige Ansicht seyn, wollte man die Oxydation des Terpentinöles, der Weinsäure u. s. w. als die nächste Ursache der Oxydation des Indigoblaues betrachten. Beiden Oxydationsacten mufs die Ozonisation des gewöhnlichen Sauerstoffs vorangehen und es erfolgen dieselben nicht nach einander, sondern gleichzeitig.

Noch mufs ich hier der merkwürdigen Verbindungen der Alkoholradicale mit metallischen Körpern erwähnen, welche sich bekanntlich durch ihren hohen Grad von Oxy-

dirbarkeit auszeichnen. Das Stibaethyl, Kakodyl u. s. w. entflammen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, und sie sind es auch, welche in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas die Indigotinctur wenigstens eben so rasch als der Phosphor zerstören, wie ich diefs zu seiner Zeit gezeigt habe. Wir dürfen deshalb auch annehmen, dafs die genannten Verbindungen einen allotropisirenden Einflufs auf den gewöhnlichen Sauerstoff ausüben, dessen Gröfse dem Grade ihrer Oxydirbarkeit gleich kommen möchte.

Zu den wichtigsten und grofsartigsten Oxydationsprocessen gehört sicherlich die Verwesung der organischen Materien in der atmosphärischen Luft, und es wird dieselbe nach meinem Dafürhalten nicht durch gewöhnlichen Sauerstoff, sondern durch $\overset{o}{O}$ bewerkstelligt, d. h. gerade so wie die sogenannte langsame Verbrennung des Phosphors, die Umwandlung des Terpentinöles in Harz u. s. w., des Weingeistes in Essigsäure und Wasser u. s. w. Diese Ansicht führt zu der weitern Annahme, dafs durch die organischen Materien selbst, unterstützt von den in gleichem Sinne wirkenden Agentien der Wärme und des Lichts, das atmosphärische O in $\overset{o}{O}$ übergeführt wird, und insofern wir katalytische und allotropisirende Wirkungen als die gleiche Sache betrachten, dürfen wir auch die Verwesung als den gröfsten katalytischen Vorgang ansehen, den es im Haushalte der Natur giebt.

Vom faulen Holze (Scheinholz) haben meine frühern Versuche gezeigt, dafs es in Berührung mit atmosphärischer Luft die verdünnte Indigotinctur langsam zerstört; das Gleiche thun die Schalen roher Kartoffeln und viele andere Pflanzengebilde, welche überdiefs die Guajaktinctur bläuen. Auch bringe ich hier nochmals die Thatsache in Erinnerung, dafs in einer grofsen Anzahl von Pilzen eine Materie enthalten ist, welche den atmosphärischen Sauerstoff aufnehmend ihn in den $\overset{o}{O}$-Zustand versetzt, und weitere Untersuchungen werden zeigen, dafs es manche andere

bis jetzt noch unbekannte pflänzliche und thierische Stoffe dieser Art giebt. Ich habe unlängst dargethan, dafs die erwähnte $\overset{o}{O}$ führende Pilzmaterie ihren Sauerstoff bereitwilligst an andere oxydirbare und namentlich auch organische Substanzen, z. B. an das Eiweis abtritt und dadurch Oxydationswirkungen veranlafst, welche ohne die Vermittelung der Pilzmaterie nicht stattfinden würden.

Derartige Thatsachen scheinen mir Anhaltspunkte zum bessern Verständnifs der Verwesung organischer Substanzen an die Hand zu geben und einiges Licht auf die wohl bekannte Erfahrung zu werfen, dafs Gemenge von organischen Stoffen, wie wir sie ja immer in pflänzlichen und thierischen Gebilden antreffen, leichter oder rascher verwesen, als die gleichen in solchen Gemengen enthaltenen Materien es thun, falls sie im isolirten Zustande der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffes ausgesetzt werden.

Welchen grofsen Einflufs die Anwesenheit gewisser Substanzen auf das Verhalten anderer Materien zum Sauerstoff ausübt, haben uns zahlreiche weiter oben angeführte Beispiele gezeigt. Der freie Wasserstoff z. B. bleibt bei gewöhnlicher Temperatur durchaus gleichgültig gegen den Sauerstoff; es tritt aber dessen Verwesung, d. h. seine Oxydation ein, sobald wir Platin in das Gasgemeng einführen. So haben wir auch gesehen, dafs eine grofse Anzahl unorganischer und organischer Materien, welche gegen den Sauerstoff indifferent sich verhalten, bei Anwesenheit von Phosphor oxydirt werden, und wenn auch der Versuch noch nicht angestellt worden, so zweifle ich doch nicht im Mindesten daran, dafs z. B. feuchte mit fein zertheiltem Phosphor vermengte Sägspäne in der atmosphärischen Luft rascher verwesen, als sie es ohne die Anwesenheit des Phosphors unter sonst gleichen Umständen thun würden.

Die Korksubstanz, welche bekanntlich eine so grofse Beständigkeit zeigt, dafs sie, auch sehr lange dem gleichzeitigen Einflufs der Luft und des Wassers ausgesetzt, sich doch nicht merklich verändert, erscheint wie von Chlor

oder Salpetersäure zerfressen, nachdem sie einige Zeit als Stöpsel einer Gasflasche gedient, in welcher sich etwas Phosphor oder Aether, Terpentinöl u. s. w. nebst atmosphärischer Luft befindet, welches Zerfressen, wie wir diefs jetzt wohl wissen, von dem Sauerstoff herrührt, der unter dem Einflusse des Phosphors, Terpentinöls u. s. w. ozonisirt worden. Noch liefsen sich viele andere Beispiele anführen, die alle zeigen, dafs Substanzen, welche mit dem Vermögen begabt sind, entweder schon für sich allein oder unter Beihülfe des Lichtes und der Wärme O in $\overset{o}{O}$ überzuführen, auch diejenigen sind, welche die Oxydation oder Verwesung solcher Materien einleiten oder beschleunigen, denen besagtes Vermögen entweder fehlt oder nur in einem schwachen Maafse zukommt. Wenn es aber keinem Zweifel unterliegt, das in Bezug auf dieses Vermögen ein grofser Unterschied zwischen verschiedenen organischen Materien sich zeigt und wir wissen, dafs z. B. das ozonisirende Vermögen der Camphenöle dasjenige anderer ätherischen Oele übertrifft, es deshalb auch höchst wahrscheinlich, wo nicht gewifs ist, dafs die Vermischung des Terpentinöles mit einem andern ätherischen Oele die Oxydation des letztern beschleunigen würde, so wäre es ein wahres Wunder, wenn zwischen den organischen Stoffen, welche in irgend einer abgestorbenen Pflanze oder einem Thiere neben einander liegen, nicht ähnliche Unterschiede beständen, wenn also die Anwesenheit der mit einem stärkeren Ozonisationsvermögen begabten Substanz nicht auch die Oxydation oder Verwesung derjenigen Materien beschleunigte, welche dasselbe in einem mindern Grade besitzen. Wie schnell manche Pilzarten verwesen, ist bekannt; vom Safte derselben wissen wir aber auch, dafs er eine Materie enthält, die leicht atmosphärischen Sauerstoff aufnimmt und dadurch zu einem $\overset{o}{O}$-Träger oder zum oxydirenden Agens wird. Die Annahme, dafs die Anwesenheit einer solchen Materie in den Pilzen die Verwesung der übrigen Bestandtheile dieser Pflanzen wesentlich

begünstige, scheint mir daher nichts weniger als eine gewagte Vermuthung zu seyn.

Aehnliche Verhältnisse werden auch bei andern pflänzlichen und thierischen Gebilden vorkommen und wahrscheinlich ist überdiefs, dafs im Laufe und in Folge der Verwesung und Fäulnifs organischer Stoffe neue Materien sich bilden, welche mit einem stärkern Ozonisationsvermögen begabt sind, als die Stoffe, aus welchen sie entstanden und deshalb zur Beschleunigung der Verwesung der noch vorhandenen unzerstörten organischen Substanzen, wie auch der eigenen wesentlich beitragen. Das faule Holz, wie wir es im Scheinholz haben, besitzt erwähntermafsen die Eigenschaft, den atmosphärischen Sauerstoff zur Zerstörung des in Schwefelsäure gelösten Indigoblaues zu bestimmen, welche dem noch gesunden Holz abgeht; es ist aber auch bekannt, dafs faules Holz, mit gesundem in Berührung gebracht, die Verwesung des letztern auffallend befördert. Wir sehen somit, dafs in dem angeführten Falle das faule Holz auf das gesunde gerade so wirkt, wie das mit atmosphärischer Luft in Berührung stehende Terpentinöl u. s. w. auf die Korksubstanz.

Auch die Thatsache, dafs manche verstorbenen Thiere, wie z. B. Hummer, Fische und unter gegebenen Umständen selbst menschliche Leichname in gewissen Stadien ihrer Verwesung im Dunkeln leuchten, scheint mir zu beweisen, dafs sich im Laufe derselben Materien bilden, deren ozonisirendes Vermögen dasjenige der Substanzen übertrifft, aus welchen jene hervorgegangen. Wie beim Phosphor und Scheinholze, findet auch das Leuchten der erwähnten thierischen Materien nur in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft statt, woraus erhellt, dafs diese Erscheinung auf Oxydation beruht. Da aber die frischen Leichen besagter Thiere nicht leuchten, so finden sich in ihnen auch noch nicht die Materien vor, durch deren Oxydation jenes Phänomen verursacht wird, und bilden sich dieselben erst in einem bestimmten Stadium ihrer Fäulnifs oder Verwesung.

Ein Erzeugnifs der unter gegebenen Bedingungen erfolgenden Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen ist die Salpetersäure oder ein Nitrat, und ich kann nicht umhin, dieser in theoretischer und praktischer Hinsicht so wichtigen Thatsache hier noch im Besondern zu gedenken.

Hr. Baumert's Versuche, wie auch meine eigenen, haben schon vor Jahren dargethan, dafs der freie ozonisirte Sauerstoff mit Ammoniak salpetersaures Ammoniak erzeugt, $\overset{o}{O}$ also mit dem H des freien Ammoniaks zu Wasser und dem N zu Salpetersäure sich vereinigt. Es ist ferner Thatsache, dafs die stickstoffhaltigen organischen Substanzen bei ihrer Fäulnifs Ammoniak erzeugen, und wir wissen auch, dafs es eine Anzahl organischer Materien giebt, welche auf den atmosphärischen Sauerstoff ähnlich dem Phosphor einwirken, d. h. O in $\overset{o}{O}$ überzuführen vermögen.

Diese Thatsachen machen mir es wahrscheinlich, dafs auch die bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen sich bildende Salpetersäure aus der Einwirkung von $\overset{o}{O}$ auf NH^3 entspringe. Letzteres entsteht in Folge der Fäulnifs dieser Stoffe, und das atmosphärische O wird unter dem Einflufs der einen oder andern der vorhandenen organischen Materien zu $\overset{o}{O}$ umgeändert. Beim Zusammentreffen dieses $\overset{o}{O}$ mit NH^3 entsteht Salpetersäure, welche sich mit anderem Ammoniak zu Nitrat verbindet, oder wenn eine noch kräftigere Basis: Kali, Natron, Kalk u. s. w. vorhanden ist, salpetersaures Kali u. s. w. bildet.

Setzen wir Phosphor in Berührung mit atmosphärischem Sauerstoff, so wird dieser ozonisirt, und leiten wir dieses $\overset{o}{O}$ durch Ammoniak, so entsteht salpetersaures Ammoniak. Fügen wir dem Ammoniak Kali u. s. w. bei, so erhalten wir Kalisalpeter u. s. w. und alles Ammoniak wird bei hinreichender Menge von $\overset{o}{O}$ zu Salpetersäure und Wasser oxydirt. Nach meinem Dafürhalten zeigt uns dieser Fall

den Vorgang der sogenannten spontanen Nitrification in seiner einfachsten Form.

Da nach meinen Erfahrungen während der langsamen Verbrennung des Phosphors in der atmosphärischen Luft nachweisbare Mengen von Salpetersäure entstehen und der ozonisirte Sauerstoff bei Anwesenheit einer kräftigen Basis den atmosphärischen Stickstoff zu der gleichen Säure zu oxydiren vermag, so scheint es mir möglich zu seyn, dafs auch bei der Verwesung stickstofffreier Materien in der atmosphärischen Luft unter gegebenen Umständen, z. B. bei Anwesenheit alkalischer Salzbasen, wenigstens kleine Mengen von Nitraten sich bilden, und wenn ich nicht irre, hat der sonst so genau beobachtende Theodor von Saussure angegeben, dafs diefs der Fall sey.

Bei der grofsen Wichtigkeit, welche in neuester Zeit die Nitrate für den Ackerbau gewonnen haben, brauche ich kaum ausdrücklich zu sagen, wie wünschenswerth es wäre, die Frage: ob bei der Verwesung stickstofffreier organischer Substanzen unter den angeführten Bedingungen Nitrate sich erzeugen, durch entscheidende Versuche zu beantworten. Bejahenden Falles würden wir eine neue Quelle kennen lernen, aus welcher die Pflanzen den für manche ihrer Gebilde nothwendigen Stickstoff schöpften, d. h. erfahren, dafs das Düngungsvermögen stickstoffloser organischer Materien nicht blofs in ihrem Kohlenstoff, sondern mittelbar auch in ihrer Fähigkeit läge, den atmosphätischen Sauerstoff zur Oxydation des atmosphärischen Stickstoffs, d. h. zur Bildung von Nitraten zu bestimmen.

Da die Respiration in chemischer Hinsicht wie die Verwesung eine durch den atmosphärischen Sauerstoff bewerkstelligte langsame Verbrennung ist, und wir diesem Sauerstoff die Fähigkeit absprechen müssen, ohne vorausgegangene Ueberführung in den $\overset{o}{O}$-Zustand irgend welche Oxydationswirkungen hervorbringen zu können, so sind wir gezwungen anzunehmen, dafs auch das Blut eine Substanz enthalte, welche ähnlich der oben erwähnten Pilzmaterie O in $\overset{o}{O}$ zu verwandeln vermöge und somit der chemische

Theil der Respiration ein Vorgang sey, der auf einer Allotropie des eingeathmeten Sauerstoffs beruhe, über welchen Gegenstand ich übrigens schon anderswo meine Ansichten umständlicher entwickelt habe.

Aus den voranstehenden Erörterungen erhellt, dafs es eine nicht kleine Zahl chemischer Erscheinungen giebt, welche katalytischer Art sind oder als Contactswirkungen betrachtet werden können, und von welchen sich annehmen läfst, dafs sie zur nächsten Ursache eine Allotropie des Sauerstoffes haben, mögen diese Wirkungen in Oxydationen oder dem Gegentheile bestehen.

Wenn es nun auffallend genug ist, dafs die Mehrzahl der bis jetzt bekannt gewordenen Contactswirkungen solche sind, bei welchen der Sauerstoff wesentlich betheiligt ist, so giebt es doch auch noch andere, bei welchen dieses Element keine Rolle spielt, wie uns der Wasserstoffschwefel $= HS_5$ ein Beispiel liefert, der nach Thenard in Schwefel und HS zerfällt werden kann durch eine Reihe von Substanzen, welche hierbei weder mit dem einen noch dem andern Bestandtheil des HS_5 eine Verbindung eingehen.

Die nächste Ursache dieser Zersetzung ist uns dermalen allerdings noch gänzlich unbekannt; wenn es aber nach meinem Ermessen sehr wahrscheinlich geworden, dafs viele Substanzen das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und Sauerstoff deshalb zerfällen, weil sie das $\overset{o}{O}$ dieser Verbindung in O überführen, so wäre es möglich, das auch die katalytische Zersetzung des Wasserstoffschwefels in S und HS auf einem allotropisirenden Einflufs beruhte, welchen gewisse Substanzen auf den Schwefel ausüben.

Dafs dieser Stoff allotropisirbar ist, weifs jeder Chemiker; in welchen Zuständen aber der Wasserstoffschwefel sein S enthält, vermögen wir nicht zu sagen. Möglich wäre, dafs vier Schwefelaequivalente der besagten Verbindung in einer allotropen Modification existiren, verschieden von derjenigen, in welcher dieses Element in HS vorhanden ist, und würde dem so seyn, so sieht man leicht,

dafs diese vier Schwefelaequivalente nur so lange mit HS verbunden bleiben könnten, als sie in ihrem eigenthümlichen Zustände verharrten, sich aber aus ihrer Verbindung abscheiden müfsten, sobald sie eine allotrope Veränderung erlitten, wie diefs mit dem O des $H\overset{o}{O}+O$ geschieht, wenn dasselbe in O übergeführt wird.

Da wir bereits eine nicht ganz kleine Zahl elementarer Körper kennen gelernt haben, welche verschiedene allotrope Zustände annehmen können, und sich deshalb vermuthen läfst, dafs auch die übrigen einfachen Stoffe der Allotropie fähig seyen, es überdiefs auch höchst wahrscheinlich, wo nicht gewifs ist, dafs ein und eben dasselbe Element nicht nur im freien, sondern auch gebundenen Zustand in seinen verschiedenen allotropen Modificationen bestehen kann, so sieht man unschwer ein, welche Bedeutung die Allotropie für die Wissenschaft gewinnen mufs, wenn wir einmal genau den Einflufs ermittelt haben, welchen die allotropen Zustände eines Elementes auf sein chemisches Verhalten ausüben. Eine Unzahl chemischer Verbindungen und Zersetzungen, durch gewichtlose oder gewichtige Agentien veranlafst, dürften dann als Wirkungen erkannt werden, zunächst hervorgebracht durch allotrope Modificationen der bei diesen Verbindungen und Trennungen betheiligten Elementarstoffe.

In der vor einigen Jahren von mir veröffentlichten Abhandlung »Ueber die chemischen Wirkungen der Elektricität des Lichts und der Wärme« habe ich wahrscheinlich zu machen gesucht, dafs dieselben in einer Anzahl von Fällen zunächst auf allotropisirenden Einflüssen beruhen, welche die genannten Agentien auf den Sauerstoff ausüben, und da ich noch keinen Grund gefunden habe, die dort ausgesprochenen Ansichten zu verändern, ich im Gegentheil seither neue Thatsachen ermittelte, welche mich in meiner Meinung nur noch mehr bestärken müssen, so will ich auch hier meine chemischen Leser auf die erwähnte Arbeit verweisen.

Noch mufs ich einer Erscheinung gedenken, die mit den oben besprochenen Thatsachen zusammenhängen dürfte, welche aber nach meinem Dafürhalten derzeit noch zu den allerdunkelsten Phänomenen der Chemie gehört, ich meine die Gährung. Warum z. B. der Zucker unter gegebenen Umständen in Weingeist und Kohlensäure sich umsetzt, wer möchte bei dem dermaligen Stande des chemischen Wissens wagen, diefs sagen zu wollen! Die wesentlichsten Bedingungen, welche zu erfüllen sind, damit die Gährung stattfinde, sind allerdings bekannt; welche Rolle aber dabei das Ferment spielt, ist, fürchte ich, bis auf diese Stunde noch vollkommenes Geheimnifs geblieben.

Berzelius betrachtete die Zersetzung des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure als eine katalytische Wirkung der Hefe und verglich dieselbe mit der durch Gold, Platin u. s. w. bewerkstelligten Zerlegung des Wasserstoffsuperoxydes in Wasser und Sauerstoff. Auch Mitscherlich hält die Weingährung für ein durch die Hefe hervorgebrachtes Contactsphänomen, d. h. nimmt an, dafs das Ferment unverändert bleibe, indem es das Zerfallen des Zuckers in Weingeist und Kohlensäure veranlafst. Liebig sucht die nächste Ursache dieser Erscheinung in dem Zersetzungszustande der Hefe, von der Annahme ausgehend, dafs eine im Zerfallen oder in Verbindung begriffene Materie andere mit ihr in Berührung stehende zu zersetzen vermöge, oder ganz allgemein ausgedrückt, dafs die chemische Thätigkeit eines Körpers auch auf andere Materien übertragen werden könne.

Es ist keinem Zweifel unterworfen, dafs es eine grofse Anzahl von Thatsachen giebt, die zu Gunsten der Annahme des berühmten deutschen Chemikers sprechen, d. h. zeigen, dafs die chemische Thätigkeit einer Substanz sehr häufig diejenige einer andern nach sich zieht, und es kann in dieser Hinsicht kein schlagenderes Beispiel angeführt werden, als das des Phosphors; denn während derselbe in der atmosphärischen Luft sich oxydirt, erleiden viele andere mit diesem Köprer in Berührung gesetzte Materien ebenfalls eine Oxydation, welche bei Abwesenheit des Phos-

phors durchaus nicht statt finden würde. Und so oxydiren sich auch in der Luft viele mit Terpentinöl in Berührung stehende Substanzen, welche für sich allein unter sonst gleichen Umständen völlig unverändert bleiben. Noch liefsen sich viele andere Beispiele ähnlicher Art anführen.

Dafs aber die nächste Ursache dieser mittelst Phosphors oder Terpentinöls bewerkstelligten Oxydationen nicht in dem Oxydationsacte der beiden genannten Materien als solchem, sondern in der durch sie bewirkten Ozonisation des atmosphärischen Sauerstoffs zu suchen sey, habe ich weiter oben und sonstwo schon darzuthun versucht.

Wie Berzelius und Mitscherlich, hat auch Liebig die durch Hefe bewerkstelligte Zuckerzersetzung mit dem unter dem Einflusse gewisser Substanzen erfolgenden Zerfallen des Wasserstoffsuperoxydes verglichen, jedoch, wenn ich so sagen darf, in umgekehrter Weise. Die Oxyde der edeln Metalle sind für ihn der Zucker, das Wasserstoffsuperoxyd ist die Hefe. Weil das oxydirte Wasser, sagt Liebig, schon bei gewöhnlicher Temperatur im Zustande der Zersetzung begriffen sey, so versetze es auch das mit ihm in Berührung gesetzte Goldoxyd u. s. w. in den gleichen Zustand, und deshalb zerfalle es in Metall und Sauerstoff, wie unter dem Einflusse der in Zersetzung begriffenen Hefe der Zucker in Weingeist und Kohlensäure.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich bekanntlich das Wasserstoffsuperoxyd nur langsam, fügt man diesem aber Goldoxyd u. s. w. bei, so erfolgt die Zersetzung beider Verbindungen mit stürmischer Heftigkeit. Wäre nun der spontane Zersetzungsact des Wasserstoffsuperoxydes als solcher die nächste Ursache der Zerlegung des Goldoxydes, so sollte man meinen, dafs auch die Wirkung nicht gröfser als die Ursache, d. h. die Zersetzung des beständigern Goldoxydes, wie auch diejenige des Wasserstoffsuperoxydes selbst, nicht lebhafter seyn dürfte, als die ursprüngliche spontane Zerlegung der letztern Verbindung es ist.

Da erfahrungsgemäfs die edeln Metalle die Zersetzung

des Wasserstoffsuperoxyds eben so lebhaft bewerkstelligen, als dieſs deren Oxyde thun, so muss in diesen Fällen angenommen werden, daſs die zerlegende Ursache in den Metallen selbst liege. Weil aber ihrer Einfachheit wegen diese Körper nicht in einem Zustande der Zersetzung sich befinden können, so vermögen sie einen solchen auch nicht auf das Wasserstoffsuperoxyd zu übertragen, und muſs deshalb die nächste Ursache der durch metallisches Gold u. s. w. verursachten raschern Zerlegung dieser Verbindung in etwas Anderm, als in einer Uebertragung der chemischen Thätigkeit einer Materie auf eine andere gesucht werden. Wenn aber dem so ist, so erscheint es auch als möglich, daſs die von dem Gold und seinem Oxyd auf das Wasserstoffsuperoxyd ausgeübte Wirkung von einer und eben derselben Ursache herrühre und HO_2 zunächst durch das Goldoxyd zerlegt werde.

Ich habe zu seiner Zeit gezeigt und dieser Thatsache auch weiter oben umständlich erwähnt, daſs eine groſse Zahl von Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und O zerfällen, auch das Vermögen besitzen, das freie $\overset{o}{O}$ in O überzuführen, und hierzu namentlich die Oxyde der edeln Metalle und die metallischen Superoxyde gehören, weshalb ich auch der Ansicht bin, daſs die nächste Ursache der durch diese Materien bewirkten Zerlegung des HO_2 in der allotropen Modification liege, welche sie in dem $\overset{o}{O}$ dieser Verbindung bewerkstelligen.

Da aber nicht nur $HO + \overset{o}{O}$ die Hälfte seines Sauerstoffes verliert, sondern auch das Goldoxyd, dessen Sauerstoff ebenfalls $\overset{o}{O}$ ist, reducirt wird, so muſs ich allerdings annehmen, daſs die Ueberführung des $\overset{o}{O}$ von $HO + \overset{o}{O}$ in O auch die gleiche Umwandlung des $\overset{o}{O}$ von $Au\overset{o}{O}_5$ nach sich ziehe, d. h. beide $\overset{o}{O}$haltigen Verbindungen gegenseitig sich zersetzen, ohne daſs ich aber bis jetzt hievon irgend einen Grund anzugeben vermöchte.

Wenn ich nicht irre, ist es **Mitscherlich** gelungen, unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmafsregeln mit einem Theile Hefe gegen 300 Theile Zuckers in Weingeist und Kohlensäure zu zerlegen, und hat dieser ausgezeichnete Chemiker daraus den Schlufs ziehen zu dürfen geglaubt, dafs die Gährung des Zuckers nicht nothwendig verbunden sey mit der Zerstörung der Hefe, weshalb er auch es für möglich hält, dafs durch ein gegebenes Quantum von Hefe jede Menge Zuckers in Weingeist und Kohlensäure verwandelt werde, so wie mittelst der kleinsten Menge Goldes jede Quantität von Wasserstoffsuperoxyd in Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff zerfällt werden kann, falls man nämlich vermöchte die von der Zuckergährung als solcher unabhängigen Ursachen, welche die Zerstörung der Hefe bewirken, zu beseitigen.

Mir will es scheinen, als ob selbst das Thatsächliche der Gährungserscheinungen bei weitem noch nicht so genau gekannt sey, als diefs der Fall seyn müfste, wenn wir darüber mit Sicherheit entscheiden sollten, ob der chemische Zersetzungszustand der Hefe als solcher einen unmittelbar bestimmenden Einflufs auf die Gährung des Zuckers ausübe oder nicht.

Wenn nach meiner Ansicht die Uebertragung der chemischen Thätigkeit einer Materie auf eine andere in den oben angeführten Fällen nur eine scheinbare, d. h. mittelbare ist, so läfst es sich als möglich denken, dafs auch die Zersetzung des Zuckers zu derjenigen der Hefe nicht in dem Verhältnifs von Wirkung zu Ursache stände, letzterer Zersetzung nur eine nebenher laufende und nicht eine die Zuckergährung bedingende Erscheinung wäre.

Worin soll dann aber die so augenfällige Wirksamkeit der Hefe zu suchen seyn? Ich verhehle es nicht: mir erscheint unser dermaliges Wissen in Bezug auf die Grundphänomene der Chemie selbst noch so lückenhaft, dafs ich demselben die Fähigkeit absprechen mufs, uns das Räthsel der Gährung auch nur seiner allernächsten Ursache nach zu lösen, und nach meinem Ermessen frommt es auch der

Wissenschaft mehr, eine Erscheinung noch für unerklärbar zu bezeichnen, als derselben eine falsche Ursache unterzulegen, weil Ersteres zur weitern Erforschung des Phänomens anregt, Letzteres aber diese lähmt oder gar abschneidet.

Sich Möglichkeiten der Ursache solcher noch unverständenen Thatsachen, wie sie uns in den Gährungserscheinungen entgegen treten, zu denken, ist allerdings gestattet, und von dieser Freiheit Gebrauch machend, will ich es schliefslich noch versuchen, auf einen möglichen Grund der Wirksamkeit der Fermente hinzudeuten.

Es sind weiter oben und anderwärts Thatsachen von mir hervorgehoben worden, die meiner Meinung nach zeigen, dafs durch den allotropisirenden Einflufs, welchen gewisse Materien auf den Sauerstoff ausüben, eine Reihe chemischer Erscheinungen synthetischer und analytischer Art veranlafst werden. Möglicher Weise könnte nun auch die Wirksamkeit der Hefe in einer allotropisirenden Thätigkeit liegen, welche sie gegen den einen oder andern Bestandtheil des Zuckers äufsert, und ich will diesen Gedanken an den verschiedenartigen Zersetzungen zu erläutern suchen, deren eine unorganische Verbindung, nämlich das jodsaure Kali fähig ist.

Dieses Salz gehörig stark erhitzt, zerfällt, wie wohl bekannt, in Jodkalium und gewöhnlichen Sauerstoff, mit Graphit oder Mangansuperoxyd innig vermengt in freies Jod, Sauerstoff und Kali, und zwar schon bei einer Temperatur niedriger als diejenige, bei welcher das Salz für sich allein in der angegebenen Weise sich zersetzt. Wie diefs weiter oben bereits bemerkt worden ist, liegt nach meinem Dafürhalten der nächste Grund der letztern Zersetzungsart des Jodates in dem desozonirenden Einflufs, den das Mangansuperoxyd u. s. w. auf das $\overset{o}{O}$ der Jodsäure bei einem Wärmegrad ausübt, der tief unter der Temperatur liegt, bei welcher das jodsaure Kali für sich allein in Jodkalium und Sauerstoff zerfällt oder das freie Jod mit Kali in Jodkalium und Sauerstoff sich umsetzt.

Ist nun das erwähnte Zerfallen des Kalijodates in Jod, Sauerstoff und Kali wirklich von einer Zustandsveränderung bedingt, welche das $\overset{o}{O}$ der Jodsäure unter dem Einflusse des Mangansuperoxydes u. s. w. erleidet; giebt es erfahrungsgemäfs noch viele Fälle von Zersetzungen $\overset{o}{O}$haltiger Verbindungen ähnlicher Art, und ist es ferner Thatsache, dafs auch organische Materien als solche allotropisirend auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirken, dadurch eine Reihe chemischer Veränderungen in andern ebenfalls organischen Stoffen einleitend, so dürfte es auch als möglich erscheinen, dafs die Hefe zustandsverändernd oder allotropisirend auf diesen oder jenen Grundbestandtheil des Zuckers einwirke.

Angenommen ein solcher Einflufs fände wirklich statt, so könnte der Zucker in seinem ursprünglichen chemischen Bestande eben so wenig verharren, als diefs das Kalijodat zu thun vermag, nachdem das $\overset{o}{O}$ die Säure dieses Salzes den desozonisirenden Einflufs des Mangansuperoxydes u. s. w. erfahren hat; es würden die ursprünglichen chemischen Beziehungen der Zuckerbestandtheile zu einander verändert, und müfste eben dadurch auch eine neue Verbindungsweise dieser Elemente herbeigeführt werden.

Von zwei Grundbestandtheilen des Zuckers wissen wir es gewifs, dafs sie der Allotropie fähig sind, vom Kohlenstoff und Sauerstoff, und was den Wasserstoff betrifft, so dürfte auch er in verschiedenen Zuständen existiren können, wie diese in der That auch einige Chemiker schon annehmen. Wenn aber von den Elementarstoffen, welche wesentliche Bestandtheile der organischen Materien ausmachen, erwiesen ist, dafs sie in ihrem isolirten Zustande allotropisirbar sind: wenn ferner kaum daran zu zweifeln ist, dafs ein und eben dasselbe Element auch in Verbindungen in verschiedenen allotropen Zuständen zu bestehen vermag, und wenn viele Gründe für die Annahme sprechen, dafs nicht nur die Wärme, das Licht und die Elektricität, sondern auch gewichtige Agentien auf gewisse freie wie che-

misch gebundene Grundstoffe allotropisirend einwirken, so kann man sich kaum der Vermuthung erwehren, daſs eine groſse Anzahl chemischer Erscheinungen auf allotropen Modificationen der Elemente beruhen und ganz insbesondere derartige Phänomene in organischen Materien stattfinden dürften, der Allotropisirbarkeit ihrer wesentlichen Bestandtheile halber.

Wie die Elemente in chemischen Verbindungen vorhanden sind, ist für uns dermalen noch ein vollständiges Geheimniſs, und deshalb müssen uns auch die Vorgänge, welche bei der Synthese und Analyse der Grundstoffe stattfinden mit Bezug auf die Zustandsveränderungen, die jene hierbei selbst möglicher Weise erleiden, durchaus noch unbekannt seyn.

Freilich wird ziemlich allgemein angenommen, daſs es zum Wesen eines chemischen Elementes gehöre, in seinen kleinsten Theilchen völlig unveränderlich zu seyn, und eben deshalb stellt man sich vor, daſs bei allen chemischen Verbindungen und Zersetzungen die daran betheiligten Grundstoffe gänzlich unverändert bleiben, der chemische Proceſs eine rein mechanische Sache sey und im Allgemeinen auf bestimmten Anlagerungsweisen der Atome verschiedenartiger Elemente beruhe, welche Atome man so oder anders bewegt werden läſst durch dis Wärme, das Licht, die Elektricität, die Affinität u. s. w., kurz durch Agentien, die man auſserhalb der Atome, gleichsam an diese angeheftet sich denkt.

Die Entdeckung der Allotropie hat uns mit einer nicht geahnten Veränderlichkeit der Grundstoffe selbst bekannt gemacht und gezeigt, daſs diese namentlich in Beziehung auf ihr chemisches Verhalten so durchgreifende Veränderungen erleiden können, daſs z. B. ein Stoff in einem seiner allotropen Zustände mit einem gewissen Körper leicht sich verbindet, während er gegen diesen nämlichen Körper in einem andern Zustande vollkommen gleichgültig sich verhält.

Allerdings hat man es auch schon versucht, selbst die

allotropen Zustände der Stoffe auf mechanische Weise zu deuten, d. h. durch die Annahme von *„Arrangemens particuliers des molecules“* zu erklären, ohne indefs irgend wie näher anzugeben, worin denn eigentlich ein solches *„arrangement particulier“* bestehe und wie daraus eine so wesentliche Veränderung des ganzen Inbegriffes der Eigenschaften eines Körpers hervorgehe.

Solche Erklärungsversuche können nach meinem Dafürhalten der Wissenschaft nur wenig frommen, und ich halte dafür, dafs es räthlich sey, über die bis jetzt noch so durch und durch dunkle Ursache der Allotropie lieber gar nichts zu sagen, als darüber Hypothesen aufzustellen, die selbst wieder auf eine Hypothese gebaut sind.

Wie unverständlich indefs auch dermalen noch das Phänomen der Allotropie seiner nächsten Ursache nach für uns seyn mag, so viel liegt von ihm doch schon zu Tag, dafs es eine hohe Bedeutung für die theoretische Chemie hat, und ich kann nicht umhin, zum Schlusse wiederholt zu bemerken, dafs nach meinem Ermessen der nächste bedeutende Fortschritt dieser Wissenschaft in der Ermittelung des Einflusses bestehen wird, welchen die allotropen Modificationen der Elementarstoffe auf ihr chemisches Verhalten und insbesondere auf chemische Verbindungen und Zersetzungen ausüben. Und eben deshalb bin ich auch der Meinung, dafs unsere Einsicht in die Vorgänge der Gährung, wie in so viele andere chemisch-physiologischen Processe und Stoffverwandlungen erst dann aus ihrem dermaligen lückenhaften Zustand heraustreten und zu einem wahren Wissen sich gestalten wird, wenn der angedeutete Zusammenhang zwischen Allotropismus und Chemismus viel besser und gründlicher als heute erforscht ist.

II. *Ueber die Färbung des Mondes bei seinen Verfinsterungen; von Hrn. Faye.*

Wie bekannt empfängt der in dem Erdschatten eingetauchte Theil der Mondscheibe noch durch unsere Atmosphäre gebrochene Sonnenstrahlen und erscheint demnach mit einer etwas schwer zu definirenden kupferrothen oder vielmehr braunen Farbe. Die letzte Finsternifs (12. Oct. 1856) hat mir Gelegenheit gegeben darzuthun, dafs diese Farbe nichts Reelles hat oder wenigstens stark abgeändert ist durch einen Effect jenes Contrastes, dessen Gesetze Hr. Chevreul noch neuerlich durch ein interessantes Beispiel erläutert hat. In der That brauchte ich nur den nicht verfinsterten Theil des Mondes durch einen entfernten Gegenstand, z. B. den Vorsprung eines Daches, zu verdecken, um sogleich die Farbe des verfinsterten Theils vollständig geändert zu sehen [1]). Statt des Rothbrauns, sah ich ein lebhaftes Rosenroth, identisch mit dem beim Auf- oder Untergang der Sonne so häufig an hohen Wolken vorkommenden, welches dem Abendroth das homerische Epitheton ῥοδοδάκτυλος erworben hat. Die eigenthümliche Farbe, welche dieses schöne Roth verunreinigt, wenn man den Mond bei einer theilweisen Finsternifs ganz beobachtet, ist also eine Contrastwirkung, herrührend von der gelblichen Farbe des gewöhnlichen Mondlichtes.

Wenn bei centralen Finsternissen, trotz der Abwesenheit des Contrastes, das Rothbraun dennoch dableibt, so geschieht diefs durch eine wirkliche Vermischung der rosenrothen Strahlen mit den stärker brechbaren und gegen das Centrum des Schattens hin reichlicher vorhandenen violetten Strahlen. Die Ursache ist eine andere, der Effect aber derselbe (*Compt. rend. XLIII.* 832.)

1) Das Verfahren wurde Hrn. F. von einem Hausbewohner angegeben.

III. *Photochemische Untersuchungen;* *R. Bunsen und H. Roscoe.*

Zweite Abhandlung.

Maafsbestimmung der chemischen Wirkungen des Lichts [1]).

Draper ist der Erste und, so viel uns bekannt ist, der Einzige gewesen, welcher nicht ohne Erfolg versucht hat, die chemischen Wirkungen des Lichts auf ein vergleichbares Maafs zurückzuführen. Eine Beschreibung des von ihm zu diesem Zwecke angegebenen Instrumentes, welches er Tithonometer genannt hat, erschien im Jahre 1843 in dem *London, Edinb. and Dublin Philos. Magazine, T. XXIII, p.* 401. Wenngleich das dort beschriebene Instrument nur auf die Dauer weniger Minuten unter sich vergleichbare Messungen zuläfst, und hauptsächlich wohl aus diesem Grunde von den Physikern fast ganz unbeachtet geblieben ist, so gebührt doch Hrn. Draper das grofse Verdienst, auf directe Beobachtungen mit einem so unvollkommenen Instrumente gestützt, bereits einige der wichtigsten Beziehungen der chemischen Strahlen richtig erkannt zu haben. Er wandte zu seinen Versuchen über chlorhaltiger Salzsäure aufgefangenes elektrolytisch erzeugtes Wasserstoffgas an, zu welchem er so viel, durch Diffusion aus der chlorhaltigen Flüssigkeit abgeschiedenes, oder durch Elektrolyse entwickeltes Chlor hinzutreten liefs, dafs das Gemisch nahezu aus gleichen Volumen beider Gase bestand und bei der Insolation fast vollständig verschwand. Die an einer Scale abgelesene Volumenverminderung, welche ein solches Gemisch bei der Bestrahlung in Folge der Bildung und Absorption von Salzsäure erlitt, zeigte sich innerhalb kurzer Zeitintervalle der Lichtstärke proportional und wurde als photochemisches Maafs benutzt. Allein abgesehen davon, dafs es bei diesem Verfahren an einem

1) Gelesen vor der *Royal Society* am 20sten Nov. 1856.

sicheren Kennzeichen fehlt, um mit Genauigkeit den Punkt zu bestimmen, wo sich das zur Salzsäurebildung erforderliche Verhältnifs zwischen den Gasen hergestellt hat, hängt die Brauchbarkeit des Chlorknallgases zu photochemischen Messungen noch von gewissen Bedingungen ab, welche bei dem von Draper benutzten Instrumente auch nicht einmal annähernd erfüllt werden.

Die erste und für die Vergleichbarkeit der Mafsbestimmungen unerläfslichste dieser Bedingungen betrifft die völlig constante Zusammensetzung der Gasmischung. Wenn ein Gas I, dessen Absorptionscoëfficient α ist, mit einem Gase I_1, dessen Absorptionscoëfficienten wir mit α_1 bezeichnen wollen, in einem solchen Verhältnifs gemischt ist, dafs in der Volumeneinheit v Volumina von I_1 und v_1 Volumina von I_1 enthalten sind, und wenn dieses Gemenge durch eine Flüssigkeit strömt, so ändert sich seine Zusammensetzung nach einem complicirten Gesetz bis zu dem Augenblicke, wo die von der Flüssigkeit aufgenommenen Gase v und v_1 in dem Verhältnifs von αv zu $\alpha_1 v_1$ zu einander stehen. Wird das Gasgemenge über der Flüssigkeit aufbewahrt, ehe sich das Verhältnifs $\frac{\alpha v}{\alpha_1 v_1}$ darin hergestellt hat, so mufs es durch Austausch seiner Gemengtheile eine stetige Veränderung der Zusammensetzung erleiden, die je nach dem Volumen der Flüssigkeit und des freien und absorbirten Gases eine wechselnde ist. Bei der erwähnten Methode, deren sich Draper zur Darstellung seines sensitiven Gasgemisches bedient, sind aber die Erfordernisse zur Herstellung des, ein solches statisches Gleichgewicht bedingenden Verhältnisses $\frac{\alpha v}{\alpha_1 v_1}$ nicht einmal annähernd erfüllt, so dafs schon aus diesem Grunde auf eine Vergleichbarkeit der Tithonometerangaben nicht zu rechnen ist.

Eine andere Quelle noch viel gröfserer Irrthümer liegt in den Druckveränderungen, welche die Flüssigkeit und das darüber befindliche Gasgemisch während der Dauer

der Beobachtungen erleidet. Das letztere mufs den Druckänderungen entsprechend aus der Flüssigkeit entweichen und, da es *in* der Flüssigkeit anders zusammengesetzt ist als *über* derselben, nothwendiger Weise bewirken, dafs sich das Verhältnifs des Chlors zum Wasserstoff ändert, wodurch jede Uebereinstimmung in den Angaben des Instruments schon nach Verlauf weniger Minuten aufhört.

Da wir aus diesen Gründen auf die von Draper vorgeschlagene Beobachtungsmethode haben verzichten müssen, so bot sich uns zunächst die Aufgabe dar, ein anderes Verfahren zu suchen, bei dem jene Fehlerquellen ausgeschlossen sind. Zur Lösung dieser Aufgabe haben wir uns genöthigt gesehen, in einer zeitraubenden und an Schwierigkeiten überreichen Vorarbeit alle Umstände zu erforschen, welche auf die Verbindungsfähigkeit eines Gemenges von Chlor und Wasserstoff von Einflufs seyn können. Dazu bedurften wir als sensitiven Mittels eines chemisch reinen Gemisches von Chlor und Wasserstoff, dessen Gemengtheile auf das schärfste dem Volumenverhältnifs von 1 : 1 entsprechend gemengt sind. Die Herstellung eines solchen Gemisches mufste daher unsere Aufmerksamkeit zuerst in Anspruch nehmen. Unter den Wegen, welche in dieser Beziehung sich darboten, schien die Elektrolyse wäfsriger Salzsäure am wenigsten Hoffnung auf Erfolg zu bieten, da Draper in seiner Abhandlung ausdrücklich hervorhebt, dafs diese Säure, wie lange man auch den Strom auf sie einwirken lasse, niemals ein Gemisch von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff liefere. Eine Reihe sorgfältiger Versuche hat uns indessen die unzweifelhafte Gewifsheit verschafft, dafs die Behauptung Drapers auf einem Irrthume beruht, indem das elektrolytische Chlorknallgas nicht nur ganz genau aus gleichen Volumen Wasserstoff und Chlor besteht, sondern auch von Sauerstoff und allen Chloroxydationsstufen, welche bei der Elektrolyse durch secundäre Action hätten entstehen und dasselbe verunreinigen können, gänzlich frei ist.

Da die Ausführbarkeit genauer photochemischer Mes-

sungen allein auf dieser Thatsache beruht, so halten wir eine nähere Mittheilung der von uns angestellten darauf bezüglichen Versuche für unerläfslich.

Läfst man den Strom von drei bis vier gewöhnlichen Kohlenzinkelementen aus Kohlenpolen durch Salzsäure von ungefähr 1,148 spec. Gewichte treten, so wird zuerst fast alles an der Anode entwickelte Chlor von der Flüssigkeit verschluckt. Mit der immer intensiver werdenden Färbung der Flüssigkeit sieht man die Chlorentwickelung fortwährend sich steigern, bis je nach der Stärke des Gasstromes und der Menge der angewandten Salzsäure mehr oder weniger rasch ein Zeitpunkt erreicht wird, wo ein statisches Gleichgewicht zwischen den absorbirten und frei in der Flüssigkeit aufsteigenden Gasen eingetreten ist. Von diesem Zeitpunkt an bleibt die Zusammensetzung des freien und absorbirten Gases constant, so lange die Temperatur und der Druck nicht wechselt oder der Salzsäuregehalt der elektrolysirten Flüssigkeit noch nicht zu sehr erschöpft ist. Während die Zusammensetzung des absorbirten Gasgemisches für jede Temperatur eine andere ist, bleibt die Zusammensetzung des freien Gases für jede Temperatur dieselbe, vorausgesetzt dafs der Zustand des statischen Gleichgewichts bestehen bleibt und nicht durch Veränderungen des Druckes und der Temperatur während der Dauer der Durchströmung gestört wird. Nach dem Eintritte des Gleichgewichts enthält das freie Gas stets ein Volumen Chlor und ein Vol. Wasserstoff. Diese wichtige, völlig in Uebereinstimmung mit den Absorptionsgesetzen stehende Thatsache ergiebt sich aus folgenden Analysen, zu denen elektrolytisches Chlorknallgas verwandt wurde, das bei verschiedenen Stromstärken mit Kohlenpolen und Platinpolen von wechselnder Gröfse entwickelt war. Um das zur Analyse bestimmte Gasgemenge genau abzumessen, liefsen wir es im getrockneten Zustande durch die mit engen Zu- und Ableitungsröhren versehenen Glasgefäfse Fig. 1, Taf. I so lange streichen, bis alle atmosphärische Luft verdrängt war. Diese Glasgefäfse, von denen wir im Verlaufe dieser Un-

tersuchungen noch häufig Gebrauch gemacht haben, bestehen aus einem dickwandigen aufsen geschwärzten Glascylinder, dessen offene Enden durch zwei sorgfältig aufgeschliffene Glasplatten geschlossen werden können und der seitlich mit zwei eingeschliffenen Glasröhren versehen ist. Um die Glasplatten chlordicht aufzukitten, legt man zu einem dünnen Faden ausgerolltes weifses Wachs auf die abgeschliffenen Ränder des Cylinders und prefst die Platten mittelst der Schrauben *aaa* gegen dieselben. Nach Beobachtung des Barometerstandes und der während des Durchleitens constant erhaltenen Temperatur wurden die Kautschukverbindungen des mit Gas gefüllten Gefäfses durch geeignete Klemmschrauben verschlossen, und eine derselben unmittelbar darauf wieder unter Jodkaliumlösung geöffnet, wobei die Lösung sogleich in das Gefäfs emporstieg und sich eine dem Chlorinhalte desselben aequivalente Jodmenge ausschied. Durch iodometrische Titrirung dieses ausgeschiedenen Jods erhielten wir das zu bestimmende Chlorvolumen. Diefs Volumen vom Gesammtvolumen des im Glasgefäfse enthaltenen Gasgemenges abgezogen, gab das gesuchte Volumen des Wasserstoffs.

Nennt man a die Jodmenge in Grammen, welche in einem Bürettengrade enthalten ist, n die Zahl der Mafsflaschen voll schweflicher Säure, welche zur völligen Entfärbung der jodhaltigen Flüssigkeit nöthig sind, t die Zahl der Bürettengrade, welche eine Mafsflasche schwefliger Säure zu ihrer Zerstörung bedarf und t_1 die Zahl der Bürettengrade, welche der mit n Cylindern schwefliger Säure entfärbten Jodlösung bis zum Erscheinen der blauen Färbung hinzugesetzt werden müssen, und bezeichnet man mit $Cl = 221,87$ das Atomgewicht des Chlors, mit $J = 794,37$ das Atomgewicht des Jods und mit $s = 2,45307$ das specifische Gewicht des Chlorgases, so ist das in dem Glasgefäfse enthaltene in Kubikcentimetern ausgedrückte Chlorvolumen bei 0° und 0,76 Barometerstand

$$(1) \quad c = \frac{773}{s} \cdot \frac{Cl}{J} \cdot a(nt - t_1).$$

Betrug bei dem Verschliefsen des Glasgefäfses der Barometerstand P, die Temperatur T, und der in Cubikcentimetern ausgedrückte Rauminhalt des Glasgefäfses C, so ergiebt sich das gesammte zur Titrirung verwandte, auf 0° C. und 0^m,76 reducirte Gasvolumen ebenfalls in Cubikcentimetern zu

$$(2) \quad c_1 = \frac{PC}{(1 + 0{,}00366\,T) \times 0{,}76}.$$

Zieht man von diesem c_1 das durch Titrirung gefundene Chlorvolum c ab, so erhält man das Volumen des dem Chlorgase beigemengten Wasserstoffs. Die Resultate der auf diese Art ausgeführten Versuche sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Versuchsreihe I.

	Capacität C des Gefäfses.	Temp. T	Barometerstand P.	n	t	t'	α	c_1	Gefundenes Chlor c	Berechnetes Chlor $\frac{1}{2}c_1$
Versuch I.	34,81	11,3	0,7364	2	66,1	57,7	0,0024430	32,385	16,02	16,19
Versuch II.	34,81	11,6	0,7415	2	67,0	58,3	0,0024430	32,580	16,27	16,29
Versuch III.	190,24	11,5	0,7518	6	79,6	66,6	0,0024869	180,590	89,96	90,28
Versuch IV.	61,01	12,9	0,7393	2	71,9	15,2	0,0024869	56,672	28,15	28,34
Versuch V.	64,27	12 9	0,7393	2	77,4	19,5	0,0024869	59,700	29,61	29,85
Versuch VI.	51,60	12,9	0,7393	2	76,7	45,7	0,0024869	47,931	23,57	23,96

Aus den zwei letzten Verticalcolumnen sieht man, dafs das elektrolytische Chlorknallgas stets gleiche Volumina seiner Gemengtheile enthält und dafs die bei den Versuchen sich ergebenden kleinen Abweichungen von dieser Gleichheit die Gröfse derjenigen Beobachtungsfehler nicht überschreiten, welche selbst bei den schärfsten und sichersten analytischen Methoden unvermeidlich sind.

Dafs das untersuchte Gas kein freies Sauerstoffgas enthielt, ergiebt sich bei näherer Betrachtung leicht. Hätte neben der Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure noch eine Wasserzersetzung stattgefunden, bei welcher auf 2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff frei wird, so würde der Wasserstoff weder zum Chlor noch zur Summe von Chlor und Sauerstoff in dem einfachen Volumenverhältnifs von 1:1 haben stehen können, und zwar um so weniger, als sich frei abgeschiedener Sauerstoff der Titrirung entzieht. Dafs aber auch kein durch secundäre Action an Chlor gebundener Sauerstoff, also keine gasförmige Oxydationsstufe des Chlors, in dem Gase enthalten ist, läfst sich durch folgende Betrachtung erweisen:

Auf 2 Vol. durch Elektrolyse aus Salzsäure abgeschiedenen Wasserstoff werden 2 Vol. Chlor frei.

Auf eben so viel durch Elektrolyse abgeschiedenen Wasserstoff wird 1 Vol. Sauerstoff entwickelt.

Mit 2 Vol. Chlor verbunden, giebt dieser Sauerstoff 2 Vol. unterchlorige Säure.

Nehmen wir daher den Fall an, dafs unterchlorige Säure gebildet sey; so müfste nach eingetretenem Gleichgewicht zwischen der elektrolysirten Flüssigkeit und dem aus ihr entweichenden Gase das entwickelte Gas in 6 Vol. und 4 Vol. H und 2 Vol. $Cl\,O$ bestehen. Diese 2 Vol. $Cl\,O$ machen aber aus Jodkaliumlösung genau so viel Jod frei wie 4 Vol. Chlor. Die Titrirung hätte daher auf 6 Vol. des Gasgemisches *vier* statt *drei* Volumina Chlor geben müssen. Also hätte jedenfalls auch bei Gegenwart von geringerer Menge chloriger Säure etwas mehr Chlor gefunden werden müssen, als gleichen Volumen entspricht,

während der Versuch gerade das Gegentheil ergeben hat. Durch eine Betrachtung ganz ähnlicher Art läfst sich beweisen, dafs eben so wenig irgend eine der übrigen gasförmigen Sauerstoffverbindungen des Chlors dem untersuchten Gase beigemengt gewesen seyn kann.

Nachdem wir uns durch diese Versuche über die vollkommene Reinheit des elektrolytischen Chlorknallgases Gewifsheit verschafft, blieb noch die nicht minder wichtige Frage zu entscheiden, ob bei den in der Atmosphäre herrschenden Temperaturen auch im Dunkeln eine Verbindung von Chlor mit Wasserstoff erfolgen kann, oder ob dazu die Mitwirkung des Lichts als nothwendige Bedingung erforderlich ist. Zur Entscheidung dieser Frage wurden die eben mitgetheilten nach Formel (1) berechneten Versuche wiederholt, jedoch mit der Abänderung, dafs die in den Cylindern enthaltenen Chlorknallgasgemische nicht sogleich, sondern erst nach mehrstündigem Verweilen im Dunkeln titrirt wurden. Wir erhielten:

Versuchsreihe II.

No. des Versuchs.	Capacität des Gefäfses C.	Temp. C. T.	Barometer P	n	t	t_1	α	Gefundenes Chlor c.	Berechnetes Chlor $\frac{1}{2} c_1$.	
1	190,24 Cubc.	11°,1	0,7265	5	92,0	59,9	0,0024869	87,57	87,38	21 Stunden im Dunkeln
2	113,03 »	11 ,1	0,7265	3	89,9	34,4	0,0024869	51,50	51,91	21 Stunden im Dunkeln
3	73,42 »	11 ,1	0,7265	2	89,8	26,0	0,0024869	33,62	33,72	21 Stunden im Dunkeln
4	51,60 »	12 ,9	0,7393	2	76,7	45,7	0,0024864	23,57	23,96	21 Stunden im Dunkeln
5	61,01 »	12 ,9	0,7393	2	71,9	15,2	0,0024864	28,14	28,34	2 St. im Dunklen

Die Versuche zeigen, dafs die 2 bis 21 Stunden im Dunkeln aufbewahrten Mischungen nur ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Procent ihres Chlorgehalts verloren. Die Werthe in der letzten und vorletzten Verticalcolumne der Tabelle können daher keinen Zweifel darüber lassen, dafs das elektrolytische Chlorknallgas bei Ausschlufs des Lichts unverändert bleibt und dafs, wenn selbst die gefundenen kleinen Unterschiede nicht auf Beobachtungsfehlern allein beruhen sollten, der Einflufs derselben auf die photochemischen Messungen so verschwindend klein ist, dafs er ohne Nachtheil vernachlässigt werden kann.

Nachdem wir uns durch diese Versuche überzeugt, dafs die Elektrolyse der Salzsäure ein einfaches und sicheres Mittel darbietet, um ein im Dunkeln unveränderliches, blos im Lichte sensitives Chlorgemisch von vollkommen constanter Zusammensetzung mit Leichtigkeit zu erhalten, kam es nur noch darauf an, die verschiedenen Einflüsse, welche die Wirkungen des Lichts auf dieses Gemisch modificiren können, zum Gegenstande einer sorgfältigen Untersuchung zu machen, um diese Einflüsse bei den Maafsbestimmungen durch geeignete Mittel ganz zu beseitigen oder mit in Rechnung ziehen zu können. Wir glauben indessen unsere Leser mit der Aufzählung der vielen Präliminarversuche verschonen zu können, die uns endlich zum Ziele geführt, aber zugleich auch unsere Geduld über ein halbes Jahr lang auf die härteste Probe gestellt haben, und gehen sogleich zur Betrachtung des Instrumentes über, mit Hülfe dessen wir zuletzt dahin gelangt sind, alle störenden Einflüsse von unsern Messungen auszuschliefsen und die chemischen Wirkungen des Lichts nicht nur auf vergleichbares, sondern auch, wie wir in einer späteren Abhandlung zeigen werden, auf absolutes Maafs zurückzuführen.

Die Einrichtung des Instruments ist folgende.

Das vor der Lampe geblasene Gefäfs *a* Fig. 1 Taf. II, welches zur Elektrolyse der Salzsäure dient, enthält zwei Elektroden, welche vermittelst der durch das Glas geschmolzenen Platindrähte *bb* mit den Polen einer drei- bis vier-

paarigen Kohlenzinkkette *C* verbunden sind. Zwischen diesem Gefäſs *a* und der Säule *C* ist der Gyrotrop *D* eingeschaltet, der dazu dient, jederzeit einen groſsen Leitungswiderstand in den Schlieſsungsbogen einschalten zu können, was am einfachsten in der Weise geschieht, daſs man durch Umlegung der Wippe die kleine, nur äuſserst schwach angesäuertes Wasser enthaltende, Zersetzungszelle *d* einschaltet. Durch Ein- und Ausschalten dieser Zelle hat man es ganz in seiner Gewalt, die Gasentwickelung in dem Gefäſs *a* zu jeder Zeit auf ein Maximum oder Minimum zu bringen. Das durch den Strom entwickelte Chlorknallgas gelangt durch eine wohl eingeschliffene, auſserdem noch vermittelst einer Wasserschicht in dem Gefäſschen *g* von dem Luftzutritt abgesperrte Röhre *f* zu dem kleinen etwas Wasser enthaltenden Waschapparat *w*, um von da die mit dem Glashahn *h* versehene Röhre zu durchströmen. Zwischen die Mündung dieser Röhre und das horizontal liegende Scalenrohr *k* ist das Insolationsgefäſs *i*, welches ungefähr 2 bis 3 Cubikcent. Wasser enthält und, so weit das Wasser reicht, von auſsen geschwärzt ist, mit luftdicht eingeschliffenem Verschluſs eingeschaltet, so daſs das Gas bei geöffnetem Hahn *h* das Wasser des Insolationsgefäſses *i*, dann die Röhre der Scale *k* und endlich das Sperrwasser der Scale im kleinen Gefäſse *l* durchströmt, von wo es durch ein vulkanisirtes Kautschukrohr in das mit Holzkohle und zwischengestreutem Kalihydrat gefüllte Condensationsgefäſs *E* geleitet wird.

Läſst man das Gas durch den Apparat strömen, so werden die in *a*, *w*, *i* und *l* befindlichen Flüssigkeiten nach und nach gesättigt. Die Zusammensetzung des freien Gases wird dadurch Anfangs bedeutend verändert, aber in dem Maaſse immer weniger, als die Absorption sich dem statischen Gleichgewichte mehr und mehr nähert. Ist dieses Gleichgewicht endlich erreicht, so bleibt die Zusammensetzung des freien Gases constant und entspricht genau einer Mischung von gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff.

Das Gas befindet sich in den verschiedenen Theilen des Apparats unter einem verschiedenen Drucke; an den Kohlenpolen trägt es den Druck der Flüssigkeitssäulen in *a*, *w*, *i* und *l*; bei *f* den Druck der Flüssigkeitssäulen in *w*, *i*, *l*; bei *h* den Druck der Flüssigkeitssäulen in *i* und *l*, und im Insolationsgefäfse und der Scalenröhre endlich nur den Druck der Flüssigkeitssäule in *l*. Jede Aenderung des Druckes in diesen verschiedenen Theilen des Apparates würde eine Aenderung in der Zusammensetzung des freien Gases zur Folge haben und zur Wiederherstellung des Sättigungspunktes ein längeres Durchleiten nöthig machen. Daher mufs der Druck nicht nur während der Beobachtungen, wie es die Einrichtung des Apparates mit sich bringt, sondern auch in den Zeiten, welche zwischen einzelnen Versuchsreihen verfliefsen, constant erhalten werden. Um diefs zu bewerkstelligen, verfährt man auf folgende Weise: Sobald das zu den Beobachtungen bestimmte Gasvolumen durch den Glashahn *h* abgesperrt ist, wodurch sich der Druck in keinem Theile des Instruments ändert, schwächt man durch Umlegen der Wippe des Gyrotropen den Strom so viel, dafs in der Zersetzungszelle *a* nur eine ganz schwache Gasentwickelung stattfindet. Um dem entwickelten Gase, welches nicht mehr durch den Hahn *h* entweichen kann, und dazu bestimmt ist die Flüssigkeiten in *w* und *a* vollkommen unter denselben Verhältnissen zu erhalten, unter denen sie sich bei dem anfänglichen Durchleiten des Gases befanden, einen Ausweg zu verschaffen, ist bei *m* ein kleines mit Wasser gefülltes Manometerrohr angeschmolzen, durch welches das Gas austritt und durch die unter Wasser mündende Röhre *p* in die Flasche *F* gelangt. Diese Flasche *F*, aus der das Gas in den Condensationsapparat *G* durch eine Kautschukröhre abgeleitet wird, dient als Druckregulator. Um das im Insolationsgefäfse befindliche Gas vor jeder Volumenveränderung durch äufsere Erwärmung zu bewahren, die von der Lichtquelle oder dem Körper des Beobachters ausgehen kann, bedienten wir uns verschiedener Vorrichtungen, auf die wir bei den zur Prü-

fung des Apparats angestellten Versuchen ausführlicher zurückkommen werden. In der Zeichnung der Fig. 1 Taf. II ist der Deutlichkeit wegen nur ein Theil dieser Vorrichtungen angegeben, nämlich der Schirm *L*, die Convexlinse *M* und der mit Wasser gefüllte durch Spiegelplatten geschlossene Cylinder *N*. Aufserdem wurde noch bei allen Beobachtungen der doppelte Metallschirm Fig. 3 Taf. I, von dem wir weiter unten noch zu reden haben, eingeschaltet.

Die Füllung des Apparats geschieht auf folgende Weise: Das mit Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht gefüllte Entwickelungsgefäfs *a* wird mit seinem Halse auf das eingeschliffene Ende der Röhre *f* gesteckt, nachdem zuvor das Waschgefäfs *w*, das Insolationsgefäfs *i* und das Absperrungsgefäfs *l* mit der nöthigen Menge Wasser versehen worden sind. Das Gefäfs *a* taucht mit seinem untern Theile in Quecksilber, welches als Feder wirkt und dasselbe gegen das Röhrenende *f* andrückt; an seinem oberen Ende ist das Gefäfs *a* mit Wasser umgeben, um einer Erhitzung der eingeschmolzenen Platindrähte bei dem Hindurchleiten des Stromes vorzubeugen. Man leitet nun mittelst der Gyrotropenwippe den ungeschwächten Strom von 3 bis 4 Zinkelementen durch die Salzsäure. Es entwickelt sich sogleich ein rascher Gasstrom, der je nach der Einsenkung der im Druckregulator befindlichen Röhre *p* zwei Wege gehen kann. Taucht die Röhre *p* so tief unter Wasser, dafs die Summe der Drucksäulen *rr* und *vv* gröfser ist wie die Summe der Drucksäulen in *w*, *i* und *l*, so nimmt das Gas bei geöffnetem Hahn *h* den Weg *fwhikl* in das Condensationsgefäfs *E*. Zieht man dagegen die Glasröhre *p*, welche durch eine luftdicht schliefsende Kautschukröhre *t* im Halse des Regulators *F* verschiebbar ist, so weit empor, dafs die Summe der Wasserhöhe *rr* und *vv* kleiner ist als die Summe der Wassersäulen in *w*, *i* und *l*, so nimmt der Gasstrom den Weg *fmvvrr* in das Condensationsgefäfs *G*. Man giebt nun der Röhre *p* des Druckregulators *F* eine solche Stellung, dafs die kleinste Verschiebung nach oben oder unten hinreicht, um den Gasstrom den einen oder den

andern Weg gehen lassen. Um bei der Füllung mit dem elektrolytischen Chlorknallgas alle Luft aus dem Apparate zu entfernen uud das statische Gleichgewicht zwischen dem absorbirten und freien Gase herzustellen, läfst man anfangs den Gasstrom abwechselnd beide Wege gehen.

Will man den auf diese Art von Luft befreiten mit Chlorknallgas gefällten Apparat zu Beobachtungen benutzen, so wird der Hahn *h* geschlossen und die Verminderung des abgesperrten Gasvolumens während der Bestrahlung des Insolationsgefäfses *i* an dem Stande der Flüssigkeit in der horizontal liegenden kalibrirten Scalenröhre *ss* gemessen.

Da man, wie wir weiter unten sehen werden, um das in den verschiedenen Apparattheilen enthaltene, kaum 6 bis 8 Grm. betragende, Wasser vollkommen zu sättigen, nicht weniger als 6 bis 10 Litres elektrolytisches Chlorknallgas zu entwickeln hat, so werden die Platindrähte der Kohlenpole im Entwickelungsgefäfse *a* so schnell vom Chlor zerstört, dafs dieser Theil des Apparats schon nach zwei- bis dreitägigem Gebrauche erneuert werden mufs. Die dadurch in den Versuchen unaufhörlich herbeigeführten Unterbrechungen sind um so lästiger und zeitraubender, als zur ursprünglichen Sättigung der Sperrflüssigkeiten ein 3 bis 6 Tage langes Hindurchleiten des elektrolytischen Gases erforderlich ist. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist es uns endlich gelungen, diesem Uebelstande durch Kohlenpole von folgender Einrichtung abzuhelfen:

Man schneidet aus dem Kohlencylinder eines längere Zeit im Gebrauch gewesenen Kohlenzinkelements kleine Kohlenstäbe oder Platten, die man anhaltend mit Königswasser auskocht und nach Entfernung der Säure so lange in einem Strome Chlorgas auf das heftigste glüht, bis keine Sublimation von Chloreisen und anderen Chlorverbindungen mehr bemerkbar ist. Mit diesen Kohlenplatten verbindet man die Zuleitungsdrähte von Platin auf die Art, dafs man mit einer Nähnadel Löcher in die Kohlen bohrt und darin den, der bessern Härtung wegen durch Hämmern zugespitzten, mit einer Flachzange gefafsten

Platindraht durch starkes Einzwängen befestigt. Ueber die Drähte steckt man einen aus einer Glasröhre vor der Lampe ausgezogenen hohlen Glasfaden, den man zunächst an der Stelle, wo er den aus der Kohle hervortretenden Draht umgiebt, vor der Lampe erweicht und mittelst einer Pincette zu einem Glasknopf verdickt, der die Kohlenoberfläche um den Platindraht herum bedeckt. Zieht man den um den Draht liegenden Glasfaden langsam von unten bis zu seinem oberen offenen Ende hin durch die Flamme, so schmilzt er ohne Unterbrechung um das Platin an und bildet einen emailleartigen Ueberzug, durch welchen jede Einwirkung des Chlors abgehalten wird. Fig. 2 Taf. I giebt die Abbildung eines solchen Pols. Um auch von den in der Kohle steckenden Spitzen der Drähte den Chlorzutritt abzuhalten, genügt es, den obern Theil der Kohlen zu erhitzen und mit etwas Wachs zu imprägniren. Gebraucht man die Vorsicht, die Drähte, wie es *a* Fig. 1 Taf. II zeigt, hoch oben im Halse von *a* so einzuschmelzen, dafs die Salzsäure des Entwickelungsgefäfses das obere nicht emaillirte Ende desselben niemals berührt, so hat man bei längerem anhaltenden Gebrauch des Instrumentes eine Zerstörung der Elektroden nicht zu befürchten. Eine andere sehr zu beachtende Vorsichtsmafsregel, deren wir an dieser Stelle Erwähnung thun müssen, besteht darin, dafs man die Kohlenpole niemals mit dem freien Gase des Entwickelungsgefäfses in Berührung kommen läfst. Die auf die oben angegebene Weise präparirte Kohle verhält sich nämlich gegen Chlorknallgas wie Platinschwamm gegen Sauerstoffknallgas. Wir haben im Verlaufe unserer Untersuchungen Fälle beobachtet, wo sich die katalytische Wirkung der Kohle auf die Chlormischung bis zur Entflammung derselben steigerte und der Apparat durch eine heftige Explosion zertrümmert wurde.

Die Beobachtungen an der Scale können ohne allen Nachtheil bei dem schwachen Lichte einer möglichst entfernt stehenden Kerzen- oder Lampenflamme ausgeführt werden.

Folgende Bedingungen, die stets in ihrer Gesammtheit erfüllt seyn müssen, um vergleichbare photochemische Maafsbestimmungen mit Chlorknallgas zu erhalten, finden sich in dem beschriebenen Mefsinstrumente vereinigt:

1) Das zur Bestrahlung dienende Gas besteht genau aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff.
2) Es ist frei von jeder fremden Beimischung.
3) Es kommt in keinem Theile des Apparats mit Kautschukverbindungen oder andern Körpern in Berührung, die seine Zusammensetzung ändern könnten.
4) Da der Querschnitt des zur Aufnahme der Sperrflüssigkeit dienenden Gefäfses *l* Fig. 1 Taf. II gegen den Querschnitt des Beobachtungsrohrs *ss* sehr grofs ist, so findet während der ganzen Dauer der Beobachtungen keine merkliche Druckveränderung statt.
5) Das statische Gleichgewicht zwischen dem absorbirten und nicht absorbirten Gase läfst sich vollkommen herstellen.
6) Die Wasserschicht im Gefäfse *i* ändert ihre Lage gegen das insolirte Gas nicht, so dafs die Absorption der bei der Bestrahlung gebildeten Salzsäure stets unter denselben Verhältnissen vor sich geht.
7) Da das Gefäfs, soweit der von Wasser erfüllte Raum reicht, von aufsen geschwärzt ist, so kommt das zur Salzsäureabsorption dienende Wasser nicht mit Licht in Berührung, durch welches Salzsäure darin entstehen und das statische Gleichgewicht zwischen absorbirtem und freiem Gase gestört werden würde.
8) Die Masse des Gases, welches während der Dauer der Beobachtungen aus dem Scalenrohre *ss* in das Insolationsgefäfs *i* ohne vorherige Bestrahlung eintritt, ist gegen die in *i* enthaltene Gasmasse verschwindend klein. Bei den meisten unserer Versuche betrug sie für einen Scalentheil nur $\frac{2}{10000}$ der ganzen insolirten Masse.
9) Der Einflufs der strahlenden Wärme ist vollkommen beseitigt.

Nachdem wir die Einrichtung unseres Mefsinstruments erörtert, können wir uns zu den Versuchen wenden, welche wir zur Prüfung desselben angestellt haben.

Die erste Einwirkung des Lichtes auf elektrolytisches Chlorknallgas ist von einer Erscheinung höchst eigenthümlicher Art begleitet, welche wir in einem besondern Abschnitte unserer Arbeit unter dem Namen der photochemischen Induction noch ausführlicher zu betrachten haben werden. Die chemische Wirkung tritt nämlich bei vollkommen constant erhaltener Lichtstärke im Momente der ersten Bestrahlung nicht sogleich in ihrer vollen Stärke ein, sondern ist anfangs verschwindend oder nahe verschwindend klein, steigert sich dann allmählich und erreicht erst nach einer namhaften Zeit ein Maximum, auf dem sie sich constant erhält. Der folgende Versuch zeigt diefs Anwachsen der ursprünglichen Wirkung:

Versuchsreihe III.

Zeit in Minuten	Corr. Ablesung	Wirkung je 1 Minute
0	100,0	
1	100,5	0,5
2	102,1	1,6
3	102,6	0,5
4	103,2	0,6
5	105,3	2,1
6	119,9	14,6
7	139,1	29,2
8	170,2	31,1
9	200,6	30,4

In der ersten Minute war mithin die Wirkung nur 0,5, nach 8 Minuten, von wo an sie constant blieb, betrug sie 31,1.

Dieselbe Steigerung in der Verbindungsfähigkeit von Chlor und Wasserstoff wiederholt sich, wenn auf eine schwächere Bestrahlung plötzlich eine stärkere folgt.

In diesem Verhalten des Lichtes ist der Weg vorgezeichnet, der bei Maafsbestimmungen chemisch wirkender Strahlen einzuhalten ist. Man benutzt die Messungen nie-

mals eher als bis die Differenzen der einzelnen auf einander folgenden Ablesungen constant geworden sind. Um nach der Constanz der Differenzen die Zuverlässigkeit der Versuche beurtheilen zu können und sich von den kleinen Schwankungen im Gange des Instruments soviel als möglich unabhängig zu machen, reicht es fast immer hin, jede Minute eine Ablesung zu vollführen und aus 9 bis 12 solcher Ablesungen das Mittel zu nehmen.

Auf diese Weise erhält man z. B. aus den nachstehenden Ablesungen folgende Mittelwerthe.

Versuchsreihe IV.

Zeit.	Corr. Ablesung.	Lichtwirkung in 1 Minute.	Mittelwerth aus 3 Beobacht.
0	102,1		
1	104,2	2,1	
2	107,3	3,1	
3	113,5	6,2	
4	125,0	11,5	
5	135,4	10,4	
6	145,9	10,5	
7	159,3	13,4	
8	172,5	13,2	13,23
9	185,6	13,1	
10	198,8	13,2	
11	211,9	13,1	13,50
12	226,1	14,2	
13	237,2	11,1	
14	251,4	14,2	13,35
15	266,1	14,7	

Das Mittel aus den gefundenen drei Mittelwerthen ist 13,36 mit folgenden Abweichungen:

Gefunden.	Mittel.	Abweichung v. Mittel.
13,23	13,36	+ 0,13
13,50	13,36	— 0,14
13,35	13,36	+ 0,01

Man sieht aus diesen Zahlen, dafs sich durch eine solche Combination mehrer Beobachtungen die kleinen Beobachtungsfehler, welche zum grofsen Theil von capillaren Widerständen der Flüssigkeit im Beobachtungsrohre herrühren, in befriedigender Weise ausgleichen lassen.

Um die Gränze der Genauigkeit feststellen zu können, bis zu welcher die Angaben unseres Instruments reichen, schien es uns vor allem wichtig, durch eine Reihe vorläufiger Versuche zu ermitteln, innerhalb welcher Periode der elektrolytischen Zersetzung die wäfsrige Salzsäure noch ein Gas von gleichbleibender Empfindlichkeit liefern kann, und welche Umstände auf die Herstellung des statischen Gleichgewichts zwischen den freien und absorbirten Gasen in den Flüssigkeiten des Instruments von Einflufs sind.

Wir bedurften zu diesen Versuchen einer auf längere Zeit constant bleibenden Lichtquelle, die wir uns bei diesen ersten Messungen durch eine Leuchtgasflamme, deren Dimensionen genau gleich erhalten wurden, verschafft haben. Zur Erzeugung dieser Flamme wurde ein Scott'scher Brenner benutzt, dessen gläserner Schornstein mit einer aufgeätzten Millimetertheilung versehen war, an der die Flamme zur Vermeidung der Parallaxe mit einem Kathetometerfernrohr auf gleicher Höhe eingestellt erhalten wurde.

Die Menge der chemischen Strahlen, welche eine Flamme ausgiebt, hängt von ihrer Lichtstärke und von ihren Dimensionen ab. Von dem Einflusse der Flammendimensionen haben wir uns dadurch unabhängig gemacht, dafs wir den gröfsten Theil des Lichts durch einen Schirm abblendeten und nur einen Ausschnitt des am hellsten leuchtenden Flammenmantels als Lichtquelle benutzten. Um auch die Lichtstärke so viel als möglich constant zu erhalten, haben wir für den bei unsern Versuchen benutzten Scott'schen Brenner diejenige Höhe der Flamme ausgemittelt, bei welcher die gröfsten Unterschiede in den Flammendimensionen den kleinsten Unterschieden in der Lichtstärke der chemischen Strahlen entsprechen. Bei den folgenden, zu diesem

Zwecke angestellten Versuchen wurde die Lichtintensität eines und desselben Ausschnittes aus dem leuchtendsten Theile des Kegels bei verschiedenen Flammenhöhen mit unserm Instrumente gemessen.

Die erste Horizontalspalte der folgenden Tabelle giebt die Höhe der Flamme, an der Millimetertheilung des gläsernen Lampenschornsteins gemessen; die folgenden Horizontalcolumnen enthalten die diesen Flammenhöhen entsprechenden chemischen Wirkungen, welche von einem gleich grofsen Ausschnitt des leuchtendsten Flammenmantels ausgehen.

Versuchsreihe V.

Flammenhöhe	82mm	95mm	110mm	133mm
Beobachtete Intensität der chemischen Strahlen.	21,0	18,77	15,84	9,0
	22,0	19,17	17,51	9,0
	19,0	17,61	16,59	9,0
	21,0	19,23	17,20	9,0
Mittlere Intensität	20,75	18,69	16,78	9,0

Daraus erhält man folgende Zunahme der chemischen Wirkungen in den folgenden Flammenhöhen:

Flammenhöhe	Intensität d. chem. Strahl.	Differenz d. Höhen.	Diff. d. Lichtstärke d. chem. Strahlen.
130mm	9,00		
110	16,78	20,0mm	7,78
95	18,69	15,0	1,91
82	20,75	13,0	2,06

Man sieht daher, dafs bei einer Flammenhöhe von 95mm bis 110mm Aenderungen in der Höhe des Flammenkörpers die kleinsten Aenderungen in der Intensität der chemischen Strahlen entsprechen. Aus diesem Grunde haben wir bei allen Versuchen, zu denen wir uns des Scott'schen Brenners bedienten, stets eine Flamme von ungefähr 100mm Höhe angewandt. Da wir im Stande waren, eine solche Flamme bis auf 6 Millimeter genau eingestellt zu erhalten, und den vorstehenden Versuchen zufolge einer Differenz von 15 Mil-

limeter eine Aenderung von ungefähr $\frac{1}{10}$ der chemischen Lichtintensität, so würden wir uns nur um etwa 4 Proc. der Lichtintensität haben irren können, wenn man annimmt, dafs nicht noch eine ins Gewicht fallende Fehlerquelle durch Schwankungen in der Zusammensetzung des Leuchtgases vorhanden war. Dafs aber diese Schwankungen bei einem gleichmäfsig geregelten Fabrikbetriebe, wie er in dem Heidelberger Gaswerke während unserer Versuche stattfand, keine erheblichen Ungleichheiten in der Lichtstärke des von uns benutzten Leuchtgases herbeiführte, ergiebt sich aus der grofsen Uebereinstimmung zwischen den von uns zu verschiedenen Zeiten mit diesem Gase ausgeführten photochemischen Maafsbestimmungen, die wir später im Verlaufe dieser Arbeit noch weiter mitzutheilen Gelegenheit haben werden.

Es war nun zunächst zu ermitteln, welchen Einflufs die Stärke der zur Elektrolyse benutzten Salzsäure sowie des zur Zersetzung angewandten Stromes auf die photochemische Beschaffenheit des Chlorknallgases ausübt und welche Zeit des Durchleitens zur Austreibung der Luft und zur Herstellung des statischen Gleichgewichts zwischen dem freien und absorbirten Gase erforderlich ist.

Um zur Beantwortung dieser Fragen einen Anhaltspunkt zu gewinnen, haben wir mehrere Tage lang Chlorknallgas durch unser Instrument geleitet und den Gang desselben zwischendurch beobachtet. Wir erhielten dabei folgende Resultate, die sich bei jeder neuen Füllung des Apparates in ähnlicher Weise wiederholt haben.

Versuchsreihe VI.

Beobachtungen 1.				Beobachtungen 2.	
Dauer der Durchleitung.	Wirkung für 1' aus je 12 Beob-acht. abgeleitet.	Dauer der Durchleitung.	Wirkung für 1' aus je 12 Beob-acht. abgeleitet.	Dauer der Durchleitung.	Wirkung für 1' aus je 12 Beob-acht. abgeleitet.
1. Tag		4. Tag		1. Tag.	
1h 9'	0,00	30'	9,65	1h 5'	0,00
15	2,49	1h 1	18,39	1h 35	0,00
15	3,06	15	23,06	33	2,08
		5	22,26	5	2,08
3. Tag		27	23,22	2. Tag.	
18'	5,57	10	25,63		
16	5,21	1h 8	19,66	30'	5,93
25	5,36	15	17,28	20	6,41
39	5,01	1h 8	14,60	15	7,40
31	4,86			1h 0	8,43
39	5,14	5. Tag		10	8,39
1h 19	3,32	15'	26,49	35	6,60
19	2,47	2	25,32		
29	2,12	2	27,19	3. Tag.	
20	2,43	2	26,95	5'	9,90
		2	26,08	10	10,10
		2	25,87	30	11,52
		2	27,43	15	12,83
				20	12,92
				15	13,64
				10	13,60

Aus diesen Versuchen, bei welchen wir, wie in der Folge immer, HCl von 1,148 spec. Gewicht angewandt haben, ergiebt sich Folgendes:

Nach der ersten Stunde des Durchleitens war die Wirkung 0, bis zur zweiten Stunde steigerte sie sich bei den erst am dritten Tage fortgesetzten Versuchen auf 5,57, erhielt sich während der nächsten $2\frac{1}{2}$ stündigen Durchleitung in unveränderter Stärke, und nahm dann bei dem weiteren Durchleiten wieder bis ungefähr 2,43 ab.

Durch Wägung und Analyse der im Entwickelungsgefäfse vorhandenen Salzsäure vor und nach dem Durchleiten ergab sich, dafs durch das nur 1,82 Cubikcent. Wasser enthaltende, ungefähr 7 Cubikcent. grofse Bestrahlungsgefäfs 3755 Cubikcent. Chlorknallgas geströmt waren, und

dafs der Chlorwasserstoffgehalt der Zersetzungsflüssigkeit sich von 30 Proc. auf 20,5 Proc. verringert hatte.

Diese Versuche wurden, nachdem die Salzsäure in der Zersetzungszelle durch neue von 1,148 spec. Gewicht ersetzt war, am vierten Tage fortgesetzt. Schon nach halbstündigem Durchleiten stieg die Wirkung auf 9,65, nach weiterem viertelstündigem Durchleiten auf 23,06, auf welcher Höhe sie sich während der folgenden Stunden des Durchleitens constant hielt. Bei weiterem Durchleiten nahm sie wieder bis auf 14,6 ab.

Die Menge des Gases, welche das Insolationsgefäfs durchströmt hatte, betrug 25,44 Cubikcent. Der Salzsäuregehalt der Zersetzungsflüssigkeit war während der Dauer des Versuchs von 30 Proc. auf 21,4 Proc. herabgesunken.

Bei der Fortsetzung der Versuche am fünften Tage wurde die Salzsäure abermals erneuert. Schon nach viertelstündigem Durchleiten trat das Maximum von 26,39 ein, und erhielt sich mehrere Tage bei neuem Durchleiten und bei den folgenden Erneuerungen der Salzsäure auf derselben Höhe, wobei immer nur ein kurzes Durchleiten nöthig war, um dasselbe Maximum von 26,49 wieder zu erreichen. Die Beobachtungen 2 geben ein ganz ähnliches Resultat.

Aus diesen Versuchen und einer grofsen Zahl weiterer Beobachtungen, die wir beim Gebrauche unseres Instruments zu machen Gelegenheit gehabt haben, lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Wenn der Procentgehalt an Salzsäure in der Zersetzungsflüssigkeit von 30 Proc. auf ungefähr 23 Proc. herabgesunken ist, wird das elektrolytische Chlorknallgas zu vergleichbaren Beobachtungen unbrauchbar.

2. Um die *ersten constanten Wirkungen* zu erhalten, müssen durch ein kleines nur 1,8 Grm. Wasser enthaltendes Insolationsgefäfs von etwa 7 Cubikcent. Inhalt mindestens 2000 Cubikcent. Gas geleitet worden seyn.

3. Die Wirkungen steigern sich bei fernerem Durchleiten endlich bis zu einem *constant bleibenden Maximum,* das bei den folgenden Durchleitungen nicht mehr über-

schritten wird und das bei unserm Apparate erst erreicht wurde, nachdem durch denselben mehr als 6000 Cubikcent. Chlorknallgas geströmt waren.

4. Wenn das Gas nicht zwischendurch längere Zeit mit den Flüssigkeiten des Apparates in Berührung gelassen wird, so mufs das Durchleiten mindestens doppelt so lange, als bei den mitgetheilten Versuchen, fortgesetzt werden, um das Maximum der Wirkung und mit diesem einen constanten vergleichbaren Gang des Instruments herbeizuführen.

Aus diesem Verhalten des Chlorknallgases läfst sich schon ermessen, wie langwierig und zeitraubend die für photochemische Messungen nöthigen Vorbereitungen sind. Alle unsere Bemühungen, schneller den Zeitpunkt herbeizuführen, bei welchem die Angaben des Instruments constant und auf die Dauer vergleichbar werden, sind ohne Erfolg gewesen. Noch als am meisten praktisch hat sich uns nach mehrjährigen Erfahrungen folgende Füllungsmethode des Apparats bewährt: Man beginnt die Operation am Morgen und leitet durch das mit ungefähr 55 Cubikcent. Salzsäure von 1,148 spec. Gewicht gefüllte Entwickelungsgefäfs *a* Fig. I Taf. II drei bis vier Stunden lang einen Strom von solcher Stärke, dafs in der Sekunde ungefähr 2 Gasblasen durch den Waschapparat und das Insolationsgefäfs streichen. Nachmittags wird die Säure, welche ungefähr um 7 Proc. ihres Volumens verbraucht seyn kann, erneuert und dieselbe Operation, jedoch mit dem Unterschiede wiederholt, dafs man, wie bei allen spätern Durchleitungen, das in der ersten Stunde entwickelte Gas nicht durch das Insolationsgefäfs, sondern den seitlichen Weg *mvvp* in das Condensationsgefäfs *G* strömen läfst, um die bei dem Einfüllen der Salzsäure in den Apparat eingedrungene Luft zuvor zu entfernen. Man überläfst während der Nacht den sorgfältig vor jedem Lichtzutritt geschützten Apparat bei geschlossenem Hahn sich selbst und wiederholt dieselben Operationen jeden folgenden Tag, indem man von Zeit zu Zeit die Lichtstärke einer, auf ein und dieselbe Höhe ein-

gestellten Gasflamme bestimmt. Sobald ein constant bleibender Maximumwerth für diese Lichtstärke der Flamme sich zeigt, was je nach Umständen erst nach dem langen Zeitraume von 3 bis 6 Tagen, ja bisweilen erst nach 8 bis 9 Tagen, zu geschehen pflegt, ist der Apparat für den Zeitraum mehrerer Monate zu vergleichbaren Beobachtungen brauchbar, und es bedarf jedesmal nur noch einer kurzen Vorbereitung, um ihn für die Zeit eines ganzen Tages zu vergleichbaren Maafsbestimmungen herzurichten. Zu diesem Zweck genügt es, das Entwickelungsgefäfs mit frischer Salzsäure zu füllen und das Gas, nachdem es eine Stunde lang bei verschlossenem Glashahn entwickelt ist, nur $\frac{1}{4}$ bis 1 Stunde durch das Insolationsgefäfs zu leiten. Sobald man den Glashahn geschlossen, um die Beobachtungen zu beginnen, wird die Wippe des Gyrotropen umgelegt, damit die Salzsäure fortwährend durch einen schwachen Strom zersetzt wird. Versäumt man diese Vorsichtsmafsregel, so wird das statische Gleichgewicht der in der Salzsäure diffundirten Gase sehr bald dadurch gestört, dafs an den Kohlenpolen eine Contactsverbindung des freien Wasserstoffs mit dem freien Chlor erfolgt. Vor Allem mufs das Wasser in den Waschkugeln und im Insolationsgefäfs auf das sorgfältigste vor jedem Luftzutritt geschützt werden. Entfernt man das letztere nur wenige Augenblicke aus dem Apparat, so sieht man sich von Neuem zu der lästigen Arbeit verurtheilt, 3 bis 6 Tage lang Gas durch den Apparat streichen zu lassen. Schätzt man die Gröfse der Luftverunreinigung, durch welche die Angaben des Instruments auf diese Weise schon bis zur völligen Unbrauchbarkeit getrübt werden, so gelangt man zu dem merkwürdigen Resultat, dafs ein solcher Luftgehalt nicht ein Billiontel der ganzen Gasmasse ausmachen kann. Wir werden später Gelegenheit haben, noch ausführlicher auf die Ursachen dieser sonderbaren Erscheinung zurückzukommen; doch mag es schon an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dafs die Entzündlichkeit des auf das Maximum der Empfindlichkeit gebrachten Gases in der auffal-

lendsten Weise gesteigert ist. Eine dünne damit gefüllte Glaskugel von der Gröfse eines Taubeneies explodirt fast momentan, wenn man sie bei dichtbewölktem Himmel einem geöffneten Fenster nähert. Wir haben sogar Theile des Instruments bei dem Auseinandernehmen in abendlichem Lichte explodiren sehen, während die Sonne bereits unter den Horizont gesunken war.

Nachdem wir im Vorhergehenden die Bedingungen erörtert und festgestellt haben, welche in Beziehung auf das Chlorgemisch und die Sperrflüssigkeiten des Apparats erfüllt seyn müssen, um vergleichbare Maafsbestimmungen zu erhalten, können wir uns zur Betrachtung der Einflüsse wenden, welche die von der Lichtquelle ausgehende strahlende Wärme und die während der Bestrahlung des Chlorknallgases erzeugte Verbrennungswärme auf den Gang des Instruments ausüben. Bei einem der zu unsern Versuchen benutzten Bestrahlungsgefäfse verhielt sich der Rauminhalt eines Scalentheils zu dem gesammten von Chlorknallgas erfüllten Raume wie 1 : 7430. Wenn man daher das Bestrahlungsgefäfs nur von 0° C. auf 0°,0366 C. erhitzt hätte, so würde sich dadurch das Gas um *einen* Scalentheil vergröfsert haben. Unser Instrument ist daher nicht blos ein Photometer, sondern zugleich auch ein sehr empfindliches Luftthermometer. Daraus erwächst die Nothwendigkeit jede Erwärmung fern zu halten und die Beobachtungen an einem Orte anzustellen, wo die Temperaturschwankungen nicht so grofs sind, dafs sie zu merklichen Beobachtungsfehlern Veranlassung geben können. Wir haben die Erfüllung dieser letzteren Bedingung dadurch erreicht, dafs wir unsere Versuche in einem Zimmer anstellten, dessen Mauerwände den Sonnenstrahlen zu keiner Tageszeit ausgesetzt waren und dessen einziges Fenster von Aufsen mit Brettern zugeschlagen war.

Um andererseits den bei weitem mehr noch zu fürchtenden Einflufs der von der benutzten Lichtquelle ausgehenden strahlenden Wärme zu beseitigen, haben wir, wie schon oben erwähnt, zwischen das Insolationsgefäfs *i* Fig. 1 Taf. II

und die Lichtquelle noch einen mit Spiegelplatten geschlossenen und mit Wasser gefüllten 80 bis 90 Millim. langen Glascylinder *N* eingeschaltet, den das Licht durchstrahlen mufs, ehe es das Insolationsgefäfs trifft. Zwischen diesem Wassercylinder und dem Insolationsgefäfs *i* ist noch ein blanker doppelter Metallschirm *bb* Fig. 3 Taf. I angebracht, dessen Apertur mit zwei klaren farblosen Glimmerblättchen gedeckt und mit einer inwendig geschwärzten Kapsel *c* umgeben ist, die zur Aufnahme des Insolationsgefäfses *i* dient, und durch den ebenfalls inwendig geschwärzten Deckel *d*, dessen seitliche Schlitze *o* den Schlitzen der Kapsel *c* entsprechen, verschlossen werden kann. Die Schlitze verstopft man zur Vermeidung von Temperaturschwankungen, die durch Luftströmungen bedingt werden könnten, mit schwarzer Schafwolle. Da es von Wichtigkeit ist, die Lichtquelle während der Scalenablesung beobachten zu können, so befindet sich in dem Deckel der Kapsel eine kleine strohhalmweite Oeffnung *l*, durch welche die Flamme sichtbar ist. Der störende Einflufs der strahlenden Wärme wird durch diese Vorrichtung vollkommen beseitigt. Denn füllt man das Bestrahlungsgefäfs mit einem für das Licht unempfindlichen Gase an, so behauptet der Wasserfaden der Scale unveränderlich seinen Stand, mag das Gas den Strahlen einer als Lichtquelle dienenden Flamme ausgesetzt werden oder nicht.

Nachdem wir uns diesen Versuchen zufolge überzeugt halten konnten, alle *fremden* störenden Einflüsse bei den Beobachtungen ausgeschlossen zu haben, blieben uns noch die Fehlerquellen zu ermitteln, welche aus den Vorgängen bei der photochemischen Action selbst entspringen können. Es bietet sich in dieser Beziehung eine Erscheinung dar, die eine ganz besondere Beachtung verdient. Verdunkelt man nämlich, sobald der Gang des Instruments ein normaler geworden ist, plötzlich das Insolationsgefäfs, so hört die Wirkung nicht augenblicklich auf, sondern das in dem Momente der Verdunkelung t_0 abgelesene Gasvolumen s_0 sinkt noch nach Ablauf der Zeiten $t_1 t_2 \dots t_n$ auf $s_1 s_2 \dots s_n$

herab, so dafs man für die auf einander folgenden Zeitintervalle $t_1 - t_0$, $t_2 - t_1$ noch eine Volumenabnahme $s_0 - s_1$, $s_1 - s_2$ .. erhält. Die Zeit, in welcher das Instrument nach der Verdunkelung zum Stillstand kommt, ist indessen, wie die folgenden bei 20°,9 C. und 0m,7497 Barom. angestellten Versuche zeigen, eine nur sehr kurze.

Versuchsreihe VII.

Versuch I.

	Zeit in Sek.	Scalenablesung[1]).		
	t	s	$t_1 - t_0$	$s_0 - s_1$
Bestrahlt	0″	241,0		
	60	253,5	60″	12,5
	120	265,5	60	12,0
Verdunkelt	180	278,0	60	12,5
	190	279,5	10	1,5
	200	279,7	10	0,2
	210	279,8	10	0,1
	220	279,8	10	0,0
	230	279,8	10	0,0
	240	279,8	10	0,0

Versuch II.

	Zeit in Sek.	Scalenablesung.		
	t	s	$t_1 - t_0$	$s_0 - s_1$
Bestrahlt	0	293,5		
	60	307,5	60	14,0
Verdunkelt	120	321,5	60	14,0
	130	323,0	10	1,5
	140	323,3	10	0,3
	150	323,4	10	0,1
	160	323,4	10	0,0
	170	323,4	10	0,0

1) Die Ablesungen geschahen an einer willkührlichen Scale des calibrirten Instruments. Diefs ist der Grund, warum die zunehmenden Zahlen Argumente für die abnehmenden Gasvolumina sind.

Versuch III.

	Zeit in Sek. t	Scalenablesung. s	$t_1 - t_0$	$s_0 - s_1$
Bestrahlt	0	339,5		
	30	322,0	30	17,5
Verdunkelt	60	306,0	30	16,0
	90	301,0	30	5,0
	120	300,0	30	1,0
	150	300,0	30	0,0

Nach Versuch 1 zieht sich das Gasvolumen in den ersten 10″ nach der Verdunkelung um 1,5 Vol., in den folgenden 10″ um 0,2 Vol. und in den darauf folgenden 10″ um 0,1 und dann später nicht mehr bemerkbar zusammen.

Nach Versuch 2 beträgt die Zusammenziehung in den ersten 10″ nach der Verdunkelung 1,5, nach den folgenden 10″ 0,3, und endlich in den folgenden 10″ 0,1 Vol., worauf ein stationärer Zustand eintritt.

Nach Versuch 3 nimmt das Vol. nach den ersten 30″ der Verdunkelung um 5,0, nach den darauf folgenden 30″ um 1,0 Vol. ab, worauf es constant bleibt.

Diese mit der Lichtstärke wachsenden Nachwirkungen können von mehreren Ursachen herrühren:

Einmal findet bei der langsamen Verbrennung des Chlors und Wasserstoffs im Bestrahlungsgefäfse eine Wärmeentwickelung statt, welche das Gas bis zu derjenigen Temperatur W_0 erhitzt, bei welcher die durch Strahlung und Mittheilung verloren gehende Wärmemenge der durch Verbrennung zugeführten gleich geworden ist. Das Gas im Bestrahlungsgefäfs ist daher stets über die Temperatur des umgebenden Mediums W_n um $W_0 - W_n$ erhitzt. Hört die Bestrahlung und mit ihr die Wärmezufuhr auf, so mufs sich das Gas von W_0 auf W_n abkühlen, und die dieser Abkühlung entsprechende Zusammenziehung ist es zunächst, aus welcher sich ein Theil jener Nachwirkung erklärt.

Die zweite Ursache liegt in der Absorption der bei der langsamen Verbrennung des Chlorknallgases gebildeten Salzsäure. Zur Verschluckung derselben durch das Wasser

des Bestrahlungsgefäſses wird eine gewisse Zeit erfordert. Mit der Zunahme des zu absorbirenden Gases nimmt auch die Absorption zu, und es ist daher einleuchtend, daſs sich hier ebenfalls wie bei der Wärme von dem Augenblicke an, wo die Salzsäurezufuhr der Salzsäureabsorption gleich geworden ist, ein constant bleibender Salzsäuregehalt in dem Gasgemische herstellen muſs. Hört mit der Verdunkelung die Salzsäurezufuhr auf, so wird der constante Salzsäuregehalt ohne Ersatz absorbirt und dadurch ebenfalls eine Volumenverminderung bewirkt.

Endlich ist es noch denkbar, daſs die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases mit der Verdunkelung nicht plötzlich aufhört, sondern daſs das Gasgemisch durch Insolation in einen Zustand erhöhter Verwandtschaft übergeht, der noch eine kurze Zeit lang nach dem Aufhören der Bestrahlung fortdauert.

Da der Gang unseres Instrumentes durch diese Einflüsse möglicher Weise nicht unwesentlich gestört werden konnte, so haben wir es für unerläſslich gehalten, das Gewicht der dadurch herbeigeführten Fehler durch eine besondere Untersuchung zu ermitteln, wobei sich uns folgende drei Fragen zur Beantwortung darboten:

1) Welchen Einfluſs übt die durch langsame Verbrennung des Chlorknallgases im Bestrahlungsgefäſse erzeugte Wärme auf den Gang des Instruments aus?
2) Inwieweit kann die bei der Bestrahlung gebildete, noch nicht vom Wasser verschluckte Salzsäure eine Störung herbeiführen?
3) Ist die Anwesenheit des Lichts für die Verbindung des Chlorknallgases nothwendig, oder dauert diese Verbindung noch einen kurzen Zeitraum über die Dauer der Bestrahlung hinaus fort?

Um diese Fragen zu beantworten sind wir von folgenden Betrachtungen ausgegangen: Setzt man Chlorknallgas der Bestrahlung aus, so steigt anfangs die Temperatur desselben und wird dann von dem Augenblicke an stationär, wo das Gas so viel Wärme von dem bei der Insolation

langsam verbrennenden Chlor empfängt, als durch Strahlung und Mittheilung nach aufsen verloren geht. Die Wärmemenge, welche durch diese Chlorverbrennung dem Gasgemisch in der Zeiteinheit zugeführt wird, läfst sich unmittelbar aus den Versuchen finden. Kennt man aber die in der Zeiteinheit dem Gemisch zugeführte Wärmemenge, so braucht man nur noch die in derselben Zeiteinheit durch Strahlung und Mittheilung verloren gehende Wärme zu berechnen, um eine Gleichung zu erhalten, in welcher der Temperaturüberschufs des Chlorknallgases über die Temperatur des umgebenden Mediums $W_0 - W_n$ durch bekannte Gröfsen ausgedrückt ist. Nennt man das bei der Bestrahlung unmittelbar vor der Verdunkelung in der Zeiteinheit verbrannte Gasvolumen in Cubikcentimetern bei W_0 Grad und P Druck gemessen $\mathfrak{V}$, das spec. Gewicht des Chlors s_1, so beträgt das in der Zeiteinheit der Bestrahlung mit Wasserstoff verbundene in Grammen ausgedrückte Gewicht Chlor A

$$\frac{s_1}{773} \cdot \frac{P}{0{,}76(1+0{,}00366 W_0)} \cdot \frac{\mathfrak{V}}{2} = A.$$

Nennt man ferner die Wärmemenge, welche bei der Verbrennung von 1 Grm. Chlor mit Wasserstoff frei wird, gemessen durch die Temperaturerhöhung von 1 Grm. Wasser, C, so ist die in Wärmeeinheiten ausgedrückte Wärmemenge, welche von der in der Zeiteinheit verbrennenden Chlormenge erzeugt wird, AC.

Die in derselben Zeiteinheit abgeflossene Wärmemenge läfst sich aber auch leicht berechnen, wenn man die Abkühlungsgeschwindigkeit des Gases im Bestrahlungsgefäfse für 1° C., die wir mit a bezeichnen wollen, kennt. Um diesen Werth von a zu bestimmen, haben wir unser Bestrahlungsgefäfs durch ein anderes von gleichen Dimensionen ersetzt, durch dessen mit elektrolytischem Knallgas gefüllten Raum ein feiner in das Glas eingeschmolzener Platindraht geführt war. Wurde ein schwacher Strom durch diesen Draht geleitet, während das Chlorknallgas vor dem Einflusse des Lichts geschützt war, so trat augen-

blicklich eine Volumvergröfserung durch Erwärmung ein, auf die bei Unterbrechung des Stromes sogleich eine der eintretenden Abkühlung entsprechende Volumenverminderung folgte. Beide konnten an der Scale des Instruments gemessen werden. Da das Gewicht des gläsernen Bestrahlungsgefäfses fast 1000mal gröfser war als das Gewicht des darin enthaltenen Gases, so durfte die Erhitzung des Bestrahlungsgefäfses selbst, dessen Masse zunächst das Medium bildete, in welchem die Abkühlung vor sich ging, als verschwindend klein betrachtet werden.

Mit dieser Vorrichtung wurden die Beobachtungen zur Bestimmung von a auf folgende Weise ausgeführt:

Zuerst wurde der Stand w_n des constant gewordenen Instruments notirt, das Gas mittelst des durch den Strom erwärmten Platindrahts bis auf den Stand w_0 ausgedehnt, der Strom plötzlich unterbrochen und diejenige Zeit mittelst eines halbe Sekunden schlagenden Pendels gemessen, welche verflofs, bis das Volumen von w_0 auf w_1 vermindert war. Da es sich bei dieser Art der Beobachtung nur um die Messung einer Zeit handelte, die verflofs, während der Index ein bestimmtes Scalenintervall durchlief, so liefs sich trotz der Schnelligkeit der Abkühlung noch eine hinlänglich genaue Beobachtung ausführen. Die Beobachtungen gaben:

Versuchsreihe VIII.

	Vers. 1.	Vers. 2.	Vers. 3.	Vers. 4.	Vers. 5.
w_0	320	355	427	420	427
w_1	310	340	420	410	420
w_n	300	330	410	400	410
Zeit $t_0 - t_1$ für $w_0 - w_1$	1″,1	0″,9	1″,1	1″,2	1″,1

Die in den ersten drei Horizontalspalten enthaltenen Scalenablesungen können als relative an einer willkührlichen Scale gemessene Temperaturangaben betrachtet werden.

Der Temperaturüberschufs des Gases über die Temperatur des umgebenden Mediums betrug daher zu den Zeiten

$$t_0,\ t_1\ ..\ w_0 - w_n = u_0,\quad w_1 - w_n = u_1$$

Nennt man nun a die Abkühlungsgeschwindigkeit für die thermometrische Einheit der Temperaturdifferenz, so ist

$$\frac{du}{dt} = -au.$$

Das Integral dieser Differentialgleichung ist log. nat. $u = -at$ + Const. Nach der Definition von $u_0\, u_1\, t_0\, t_1$ ist also log. nat. $u_0 = -at_0$ + Const. und log. nat. $u_1 = -at_1$ + Const., woraus sich ergiebt

$$a = \frac{\text{log. nat. } u_0 - \text{log. nat. } u_1}{t_1 - t_0}$$

Die nach dieser Formel aus den Beobachtungen berechneten Werthe von a sind:

	a.	Abw. v. Mittel.
Versuch 1	0,630	— 0,047
Versuch 2	0,567	— 0,116
Versuch 3	0,806	+ 0,129
Versuch 4	0,578	— 0,099
Versuch 5	0,806	+ 0,129
	0,677.	

Die Abweichungen der Versuche unter einander sind zwar bedeutend, allein für die Rechnung, in welche der Werth a eingeht, sind sie unerheblich, da eine Differenz von 0,11 im Werthe von a für die zu berechnende Temperatur einem Unterschiede von nur einigen Hunderteln eines Centesimalgrades entspricht.

Ist die Temperaturdifferenz zwischen dem Gase im Bestrahlungsgefäfs und dem äufsern Medium im Momente der Verdunkelung in Centesimalgraden gemessen $W_0 - W_n$, so ist die Abkühlungsgeschwindigkeit unmittelbar nach der Verdunkelung $a(W_0 - W_n)$. Nennt man ferner das in Kubikcentimetern im Momente der Verdunkelung gemessene

Chlorknallgasvolumen V_0, dessen spec. Gewicht s, dessen Druck P, dessen Temperatur W_0, dessen spec. Wärme bei constantem Druck mit der des Wassers verglichen c, das Gewicht des Platindrahts im Bestrahlungsgefäfse p, dessen spec. Wärme c_1, so ergiebt sich, wenn man als Wärmeeinheit diejenige Wärmemenge annimmt, welche 1 Cubikcentimeter Wasser auf 1° C. erhitzt, der bei der Abkühlung in der Zeiteinheit stattgehabte Temperaturverlust in Wärmeeinheiten ausgedrückt

$$\left\{\frac{P}{0,76(1+0,00366\,W_0)}\cdot\frac{sc}{773}\cdot V_0+c_1 p\right\}a(W_0-W_n).$$

Da die durch Verbrennung zugeführte, der durch Strahlung und Mittheilung abgeführten Wärmemenge gleich seyn mufs, so ist

$$\frac{s_1}{773}\,\frac{P}{0,76\,(1+0,00366\,W_0)}\,\frac{\mathfrak{B}C}{2}$$
$$=\left\{\frac{sc}{773}\,\frac{P}{0,76\,(1+0,00366\,W_0)}\,V_0+c_1\,p\right\}a(W_0-W_n).$$

Man kann, ohne die Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler zu überschreiten, statt $(1+0,00366\,W_0)$ auch $(1+0,00366\,W_n)$ setzen, da sich W_0 von W_n nur um einige Hundertel Grad C. unterscheidet, und erhält dann, wenn man A für

$$\frac{s_1 PC}{2.773.0,76\,(1+0,00366\,W_n)}\text{ und } B \text{ für } \frac{scP}{773.0,76(1+0,00366\,W_n)}$$

substituirt $A\mathfrak{B}=(B\,V_0+c_1\,p)\,a\,(W_0-W_n)$ und daraus $W_0-W_n=\frac{A\mathfrak{B}}{a\,(B\,V_0+c_1 p)}$.

Um die S. 69, Versuchsreihe VII, mitgetheilten Versuche zur Berechnung von W_0-W_n benutzen zu können, sind die den abgelesenen Scalentheilen entsprechenden Gasvolumina des Insolationsgefäfses auf Cubikcent. reducirt und in folgender Tabelle zusammengestellt:

Versuchsreihe IX.

Versuch I.

	Zeit.	Volumen i. Cubikc.	Volumenabnahme in 1 Sek.
Bestrahlt	0′ 0″	4,20926	
	1 0	4,19983	0,000157
	2 0	4,19078	0,000151
Verdunkelt	3 0	4,18136	0,000157
	3 10	4,18023	0,000113
	3 20	4,18008	0,000015
	3 30	4,18000	0,000008
	3 40	4,18000	0,000000
	3 50	4,18000	0,000000

Versuch II.

	Zeit.	Volumen i. Cubikc.	Volumenabnahme in 1 Sek.
Bestrahlt	0′ 0″	4,20255	
	1 0	4,19199	0,000176
Verdunkelt	2 0	4,18143	0,000176
	2 10	4,18030	0,000113
	2 20	4,18008	0,000022
	2 30	4,18000	0,000008
	2 40	4,18000	0,000000
	2 50	4,18000	0,000000

Versuch III.

	Zeit.	Volumen i. Cubikc.	Volumenabnahme in 1 Sek.
Bestrahlt	0′ 0″	4,20929	
	0 30	4,19660	0,000423
Verdunkelt	1	4,18453	0,000402
	1 30	4,18075	0,000126
	2	4,18000	0,000025
	2 30	4,18000	0,000000

Die zur Berechnung dieser Versuche erforderlichen Constanten sind:

$s_1 = 2{,}4531$ $a = 0{,}677$
$s = 1{,}2612$ $C = 669{,}9$
$c_1 = 0{,}0324$ $P = 0{,}7497$
$c = 0{,}2114$ $W_n = 20^\circ{,}9$ C.
$p = 0{,}0120$

Mit Hülfe derselben ergaben sich für die in der ersten und zweiten Horizontalspalte der nachfolgenden Tabelle zusammengestellten Gröfsen V_0 und $\mathfrak{B}$, die in der dritten und vierten Horizontalspalte befindlichen Werthe von A und B, und in der fünften endlich die berechneten Werthe von $W_0 - W_n$.

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
V_0	4,18136	4,18146	4,1845
$\mathfrak{B}$	0,000157	0,000155	0,0004128
A	0,96859	0,96859	0,96859
B	0,0003144	0,0003144	0,0003144
$W_0 - W_n$	0°,13	0°,13	0°,35.

Diese Resultate zeigen, dafs, wenn die photochemische Verbrennung des Chlorknallgases sich von 12 bis 14 Scalentheilen in der Minute auf 32 bis 35 steigert, die constante Temperatur des insolirten Gases nur um 0°,2 C. wächst.

Da nun, wie unsere späteren Beobachtungen zeigen, Temperaturunterschiede von mehreren Graden keinen merklichen Einflufs auf die Verbindungsfähigkeit des Chlorgases ausüben, so kann man die erste der oben aufgeworfenen Fragen dahin beantworten, dafs

1) die in Folge der photochemischen Verbrennung im Bestrahlungsgefäfs erzeugte Wärme auf die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases und mithin auch auf den vergleichbaren Gang unseres Instruments keinen bemerkbaren Einflufs ausübt, und dafs

2) in den ersten Paar Sekunden nach dem plötzlichen Uebergange aus einer Lichtstärke in eine andere Störungen im Gange des Instruments eintreten müssen, welche sich jedoch nur auf die Dauer der wenigen Sekunden beschränken, die zur Herstellung einer con-

stanten Temperatur im Bestrahlungsgefäſse erforderlich sind.

Nachdem wir aus der Verbrennungswärme und der Abkühlungsgeschwindigkeit die constante Temperatur berechnet haben, welche das Chlorgemisch während verschieden starker Bestrahlungen annimmt, lassen sich nun auch die beiden andern im Eingange dieser Betrachtungen aufgeworfenen Fragen leicht beantworten:

Wir kennen jetzt die Temperatur $W_0 - W_n$, um welche das Gasgemisch während der Bestrahlung über die Temperatur des umgebenden Mediums erhitzt ist. Damit ist zugleich die Volumenverminderung $\varDelta$ gegeben, welche das Gas erleidet, wenn es sich bei der plötzlichen Verdunkelung von W_0 auf W_n abkühlt.

Ist die direct beobachtete Volumenabnahme $\varDelta_1$ dieser berechneten $\varDelta$ gleich, so muſs die Zusammenziehung des Gasgemisches bei der Verdunkelung der Temperaturerniedrigung allein zugeschrieben werden; ist dagegen $\varDelta_1 > \varDelta$, so ergiebt sich auſser der durch Abkühlung bewirkten Zusammenziehung $\varDelta$ noch eine andere $\varDelta_1 - \varDelta$, welche in der Absorption der gebildeten Salzsäure oder in einer photochemischen Nachwirkung ihren Grund hat.

Aus der folgenden Zusammenstellung, welche die berechnete und die bei den obigen drei Versuchen beobachtete Volumenabnahme in Procenten des Gesammtvolumens enthält, sieht man, daſs es sich nur um die erste Alternative handelt, da die Werthe $\varDelta_1 - \varDelta$ fast 0 sind und sogar negativ ausfallen.

	$\varDelta_1$	$\varDelta$	$\varDelta_1 - \varDelta$
Versuch 1.	0,033	0,042	— 0,009
Versuch 2.	0,034	0,042	— 0,008
Versuch 3.	0,108	0,119	— 0,010

Man kann daraus schlieſsen:

1) daſs der Salzsäuregehalt des Gases während der Bestrahlung fast so schnell absorbirt wird als er entsteht, und daſs daher das bestrahlte Gas nur verschwindend

kleine Mengen davon unabsorbirt enthalten kann, sowie ferner

2) dafs die chemische Wirkung mit der Verdunkelung augenblicklich aufhört und eine nachweisbare photochemische Nachwirkung nicht stattfindet.

Obwohl die Anwendung eines Scott'schen Brenners zur Erzeugung einer Flamme von constanter Lichtstärke sich für unsere bisherigen und für viele andere photochemische Maafsbestimmungen als ausreichend bewährte, so schien es uns doch zur schärferen Lösung einzelner Aufgaben von besonderer Wichtigkeit, eine Lichtquelle von noch gröfserer Unveränderlichkeit benutzen zu können. Wir haben daher die Bedingungen noch weiter verfolgt, unter denen Leuchtgasflammen die gröfste Unveränderlichkeit zeigen. Flammen, die aus einem gewöhnlichen einfachen Brenner unter einem Drucke von einigen Linien Wasserhöhe erhalten werden, flattern und schwanken viel zu sehr, um zu genauen Lichtmessungen dienen zu können. Schon bessere Resultate erhält man, wenn sich der Brenner auf einem kleinen Windkasten befindet, der als Compensator für die kleinen Schwankungen des Gaszuflusses dient. Vollkommen fest und constant aber sind die Dimensionen der Flammen erst dann, wenn die seitlichen Zuströmungen der atmosphärischen Luft in den Flammenkörper so viel als möglich gemäfsigt werden. Diefs ist am einfachsten dadurch zu erreichen, dafs man das Gas unter einem Drucke ausströmen läfst, der nicht mehr als 1 bis 0,5 Millim. Wasserhöhe beträgt, und dafs man die in der Luft frei brennende Flamme mit einem Kasten umgiebt, durch welchen sie vor den Einflüssen eines unregelmäfsigen Luftzuges geschützt bleibt. Alle diese Bedingungen finden sich in dem Beleuchtungsapparate Fig. 4 Taf. I vereinigt. AA_1 ist ein inwendig geschwärzter Kasten, dessen Boden zur Herstellung des freien Luftzutritts siebartig durchlöchert ist, und dessen vordere Wand A_1 aus einem Schieber besteht, in dessen Mittelpunkt ein durch zwei parallele Spiegelplatten geschlossenes, mit Wasser gefülltes Gefäfs a eingesetzt ist. Dasselbe dient zur

besseren Abhaltung der von der Flamme *l* ausgehenden strahlenden Wärme. Das Leuchtgas, welches diese Flamme speist, wird durch das zur Gasleitung dienende Glasrohr *b* in den kleinen Windkasten *c* geführt und strömt aus dem auf den Windkasten aufgesetzten Platinbrenner unter einem Drucke von ungefähr 0,5 bis 1 Millim. Wasserhöhe aus, die sich an dem kleinen Manometer *g* beobachten läfst. *h* ist eine als Mafsstab dienende, unbeweglich an dem Windkasten *c* befestigte, mit Millimetertheilung versehene Glasröhre, an der eine leicht verschiebbare mit horizontal auslaufender Platinspitze versehene Hülse sich befindet. Sie dient dazu, die Längendimensionen der Flamme zu messen und ihre Spitze auf eine bestimmte Höhe einzustellen. Mittelst eines Quetschhahns, der vor dem Zuleitungsrohr *b* eingeschaltet ist, läfst sich diese Einstellung sehr leicht und auf das Schärfste bewerkstelligen. Um die Flamme *l* in eine beliebige, genau gemessene Entfernung vom Insolationsgefäfs einstellen zu können, ist die mit einer das Gas zuführenden Kautschukröhre verbundene Glasröhre *b*, welche auf ihrer ganzen Länge eine eingeätzte Millimetertheilung trägt, in einer Hülse *k* verschiebbar. Hat man die Entfernung eines beliebigen Theilstrichs der Röhre *b* von dem Insolationsgefäfse ein für allemal bestimmt, so erhält man die jeder andern Einstellung entsprechende Entfernung durch eine einfache Ablesung an der Scale der Röhre *b*. Bei dem Gebrauche wird der Kasten so weit bedeckt, dafs nur über der Flammenspitze ein ungefähr 2 Zoll breiter Raum offen bleibt. Die in dieser Vorrichtung erzeugte Flamme, die wir in der Folge der Kürze wegen die Kastenflamme nenen wollen, erscheint, durch das kleine Loch der Kapsel des Schirmes Fig. 2 Taf. I betrachtet, auf das Schärfste in ihren Contouren begränzt und in ihren Dimensionen so unveränderlich, dafs sie einem leuchtenden festen Körper gleicht.

Wir haben diese Kastenflamme zunächst benutzt, um die Unveränderlichkeit der Angaben unseres Instruments zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umstän-

den zu prüfen. In dieser Absicht wurde zu wiederholten Malen im Monat Juni v. J. innerhalb eines Zeitraumes von 16 Tagen die Intensität der von einer gleich hoch eingestellten Kastenflamme ausgehenden chemischen Strahlen gemessen. Bei allen diesen Messungen, welche Mittelwerthe von je 10 Ablesungen sind, betrug die Höhe der Kastenflamme 42,2 Millm. und ihre Entfernung vom Mittelpunkte des Insolationsgefäfses 216,0 Millm. Die Versuche gaben:

Versuchsreihe X.

Zeit der Beobachtung.	w_n Wirkung in 1'.	Abweichung v. Mittel.
11. Juni	14,00	+ 0,01
12. »	14,26	+ 0,35
13. »	13,80	— 0,11
19. »	13,83	— 0,08
21. »	13,88	— 0,03
26. »	13,71	— 0,19
Mittel	13,91	

Zur weitern Prüfung haben wir später noch einige Versuche angestellt, die zugleich von einem andern Gesichtspunkte aus von Interesse sind. Es giebt nämlich noch Anhänger der Ansicht, dafs die photochemischen Erscheinungen nicht den Wirkungen der gewöhnlichen Lichtstrahlen von gewisser Brechbarkeit zuzuschreiben seyen, sondern einem eigenen vom Lichte verschiedenen Agens, das möglicherweise ganz besondern, von denen des Lichtes abweichenden Gesetzen unterworfen seyn könne. Wir haben daher geglaubt, den Einwürfen, welche unsern Untersuchungen von diesem Standpunkte aus gemacht werden könnten, dadurch begegnen zu müssen, dafs wir es, soviel es immer möglich war, vermieden haben, die allgemeinen Gesetze des Lichts auf die chemisch wirkenden Strahlen ohne vorherige experimentelle Prüfung anzuwenden. Aus diesem Grunde schien es uns auch nicht überflüssig, durch die folgenden Versuche neben der beabsichtigten Prüfung unseres Instruments zugleich noch den Be-

weis zu liefern, dafs die Wirkungen der chemischen Strahlen abnehmen wie das Quadrat der Entfernung des Punktes, von dem sie ausgehen. Die Versuche wurden so ausgeführt, dafs wir die Kastenflamme in verschiedene Entfernungen vom Insolationsgefäfse einstellten und die von ihr hervorgebrachten Wirkungen bestimmten.

Die erste Verticalcolumne r der folgenden Zusammenstellung enthält die Entfernungen der Kastenflamme vom Mittelpunkte des Insolationsgefäfses, die zweite die reciproken Werthe des Quadrates dieser Entfernungen, die dritte die chemischen Wirkungen, die vierte w_1 endlich die aus den Entfernungen nach der Formel $\frac{\Sigma w}{\Sigma \frac{1}{r^2}} \frac{1}{r^2} = w_1$ berechneten Werthe zur Vergleichung mit den direct beobachteten w.

Versuchsreihe XI.

	r	$\frac{1}{r^2}$	w	w_1	Differenz.
1)	0^m,3900	6,575	3,98	4,11	— 0,13
2)	0 ,3310	9,127	5,56	5,70	— 0,04
3)	0 ,2495	16,064	10,33	10,05	+ 0,28

Versuchsreihe XII.

	r	$\frac{1}{r^2}$	w	w_1	Differenz.
1)	0^m,3900	6,575	4,43	4,32	+ 0,21
2)	0 ,3315	9,108	6,07	6,00	+ 0,07
3)	0 ,2150	21,634	14,07	14,24	— 0,17

Bei diesen letztern Versuchen war die Kastenflamme genau in der Höhe eingestellt wie bei der einige Wochen früher ausgeführten Versuchsreihe X, bei welcher die Entfernung der Flamme vom Insolationsgefäfse $0^m,216 = r_1$ betrug. Beide Versuchsreihen gestatten daher eine unmittelbare Vergleichung, bei welcher sich mit Hülfe der von selbst verständlichen Formel $w_0 = \frac{w r^2}{r_1^2}$ folgende Werthe

für die, der Entfernung $0^{m},216$ entsprechende, in Versuchsreihe X mit w_{n} bezeichnete Wirkung ergeben:

1) 14,44
2) 14,28
3) 13,94.

Die Zahl 13,94 stimmt fast ganz genau mit der als Mittel in Versuchsreihe X gefundenen 13,91 überein. Die beiden andern weichen ebenfalls nicht erheblich mehr von diesem Mittel ab, als die Zahlen der Reihe X unter einander. Um jeden Zweifel über die Zuverlässigkeit und Vergleichbarkeit dieser photochemischen Messungen zu beseitigen, haben wir noch einmal drei Monate später, nachdem sämmtliche Flüssigkeiten des Instruments erneuert waren, eine Versuchsreihe mit einer Steinkohlengasflamme von denselben Dimensionen wie früher angestellt. Die Flamme befand sich in einer Entfernung von $0^{m},1365$ vom Insolationsgefäfs und das Instrument war mit einem neuen Scalenrohr versehen, dessen Theilstriche einem 3,40 mal gröfsern Hohlraum entsprachen als früher. Aus 96 sehr gut unter einander stimmenden Ablesungen ergab sich eine Wirkung von 10,17 Theilstrichen in der Minute, welche auf die alte Scale reducirt 34,58 entsprachen. Dieses giebt für die Flammenentfernung $0^{m},216$, die Wirkung 13,80 also eine Zahl, welche von dem früher gefundenen Mittel 13,91 nur um 0,11 abweicht.

Die grofse Uebereinstimmung dieser in so weit von einander abliegenden Zeiten und unter so verschiedenen Verhältnissen angesellten Beobachtungen ist um so überraschender, als es aller Voraussicht nach keineswegs zu erwarten war, dafs gewöhnliches fabrikmäfsig erzeugtes Steinkohlengas eine Zusammensetzung von solcher Gleichförmigkeit behaupten sollte, dafs es sich auf die Dauer mehrerer Monate als unveränderliche Mafseinheit bei photochemischen Messungen benutzen liefse. — Um sich eine Vorstellung bilden zu können, inwieweit die Intensität der chemischen Strahlen einer Flamme von den Veränderungen des darin

verbrennenden Gases abhängt, mufste es daher von besonderem Interesse erscheinen, die Schwankungen in der Zusammensetzung des von uns benutzten Gases zu kennen. Obgleich wir die den mitgetheilten Mafsbestimmungen entsprechende Zusammensetzung desselben nicht direct bestimmt haben, so bot doch eine Reihe von Analysen, welche Dr. Landolt zu einem andern Zwecke zur Zeit und an dem Orte unserer Messungen mit dem auch von uns verwandten Gase ausgeführt hat, einen ausreichenden Anhaltspunkt zur Vergleichung dar. Vier von demselben während der Dauer unserer Versuche zu verschiedenen Zeiten geschöpfte Gasproben ergaben folgende Zusammensammensetzung:

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	39,30	41,04	44,00	41,37
Grubengas	40,56	40,71	38,40	38,30
Kohlenoxyd	4,95	7,64	5,73	5,56
Elayl	4,04	5,10	4,13	5,00
Ditetryl	3,15	2,18	3,14	4,34
Stickstoff	8,00	2,75	4,23	5,43
Sauerstoff	0,00	0,00	0,00	0,00
Kohlensäure	0,00	0,58	0,37	0,00
	100,00	100,00	100,00	100,00

Man sieht, dafs die Gemengtheile des Gases aus der Heidelberger Gasfabrik während eines längeren Zeitraumes zwar nur wenig variiren, aber doch immer noch Schwankungen zeigen, die bedeutend genug sind, um die grofse Uebereinstimmung in den mitgetheilten Messungen als sehr merkwürdig erscheinen zu lassen. Wir haben daher noch einige Versuche angestellt, um zu erfahren, von welchen in der Flamme vorhandenen Gemengtheilen die Menge der chemisch wirkenden Strahlen vornehmlich bedingt wird. Es diente zu diesen Versuchen die Brennervorrichtung, welche Einer von uns angegeben und statt der Drahtnetzlampen im hiesigen Laboratorium eingeführt hat, und die sich besser als irgend eine andere Vorrichtung zur Hervorbringung regelmäfsiger Flammen von verschiedener Leuchtkraft, Färbung und Form eignet. Das Princip dieser Lampen beruht ein-

fach darauf, daſs man das Leuchtgas unter Verhältnissen ausströmen läſst, wo es gerade so viel Luft vermöge seiner eigenen Bewegung aspiriren und mit sich vermischen kann, daſs das gebildete lufthaltige Gasgemenge auf der Gränze steht, wo es die Fähigkeit eben noch nicht erlangt hat, die Entzündung durch sich hindurch fortzupflanzen. Diese Bedingung wird durch folgende einfache Vorrichtung erfüllt. *a* Fig. 6 ist ein gewöhnlicher Kreuzschnittbrenner [1]), der sich im Mittelpunkte der cylindrischen Höhlung *b*, zu gleicher Höhe mit der Oberfläche des Würfels *cccc* erhebt. Dieser cylindrische Raum *b*, der 15^{mm} tief ist und 10^{mm} im Durchmesser hat, communicirt mit der äuſsern Luft durch vier 7^{mm} im Durchmesser haltende Löcher *dd*. Wird die $8{,}5^{mm}$ weite, 76^{mm} lange Röhre ee_1 in den Cylinder *b* eingeschraubt und läſst man das Leuchtgas von dem Brenner *a* durch dieselbe strömen, so saugt es durch die Oeffnungen *d* so viel Luft auf, daſs es an der Mündung der Röhre *e* mit nicht leuchtender völlig ruſsfreier Flamme verbrennt. Die Helligkeit des so mit Luft vermischten Gases übertrifft kaum *die* einer Wasserstoffflamme. Nach Verschluſs der Oeffnungen *d* erscheint die gewöhnliche helle und ruſsende Leuchtgasflamme sogleich wieder. Um groſse, helle, gleichförmig gefärbte Flammen zu erhalten, setzt man einen kleinen Röhrenaufsatz von poröser Kohle, die in einer concentrirten Lösung des flammenfärbenden Salzes getränkt ist, auf die Mündung *e*. Solche Aufsätze fertigt man am leichtesten aus der porösen Kohle, woraus die galvanischen Kohlencylinder bestehen. Die Flammen werden um so glänzender, reiner und gleichförmiger gefärbt, je reiner das färbende Salz und die damit imbibirte Kohle ist. Man befreit daher letztere vor dem Gebrauche am besten durch Ausglühen in Chlorgas und Auskochen in Königswasser von allen fremden Einschlüssen, welche die reine Farbe der Flamme gefährden würden. Zuerst wurden die Oeffnungen *d* geschlossen und die chemische Wirkung der leuchtenden Flamme zu 21,5 in der Minute bestimmt. Von

1) Aus einem solchen Brenner strömt das Gas in drei divergirenden Flammen aus, deren Spitzen in die Scheitel eines gleichseitigen Dreiecks fallen.

dem Augenblicke an, wo die Löcher *d* wieder geöffnet wurden und die Leuchtkraft der Flamme verschwand, hörte jede meſsbare chemische Wirkung auf. Da die Temperatur der nicht leuchtenden Flamme höher als die der leuchtenden ist, und sich beide auſserdem nur dadurch qualitativ von einander unterscheiden, daſs in der leuchtenden glühende Kohlenpartikeln aufsteigen, die in der andern fehlen, so muſs man annehmen, daſs es vorzugsweise nur die glühende bei der Verbrennung ausgeschiedene Kohle ist, welche die chemischen Strahlen liefert. Diese Kohle stammt aus dem Elayl und Ditetryl, welche in den mitgetheilten Analysen beim Elayl zwischen 4 und 5 Proc. und bei dem Ditetryl zwischen 2 und 4 Proc. variiren. Die trotz dieser Verschiedenheiten beobachtete groſse Uebereinstimmung in den chemischen Wirkungen scheint daher ihren Grund darin zu haben, daſs die Menge der in dem brennenden Gase ausgeschiedenen Kohle mehr noch von den Dimensionen der Flamme als von den kleinen Schwankungen der Gaszusammensetzung abhängt. Nächst der Kohle scheint das verbrennende Kohlenoxydgas der Flamme die meisten chemisch wirkenden Strahlen zu geben. Wiewohl in der Steinkohlengasflamme die nur 6 bis 7 Proc. betragende Menge desselben zu gering ist, um wahrnehmbare Wirkungen hervorzubringen, so zeigt sich doch reines Kohlenoxydgas viel wirksamer als Wasserstoff und Grubengas.

Die kleinsten Spuren fremder Körper, welche die Flamme färben, können den gröſsten Einfluſs auf die chemischen Wirkungen ausüben. Die rothen, violetten, gelben und grünen Flammen, welche sich durch Chlorlithium, Chlorstrontium, Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbaryum mittelst unserer Lampe in der gröſsten Schönheit und Beständigkeit darstellen lassen, zeigen keinen gröſseren chemischen Effect als die nichtleuchtende ungefärbte Flamme. Die prachtvolle grüne Flamme, die man durch Chlorkupfer erhält, und die fahle Flamme, welche das Chlorantimon liefert, sind so reich an chemischen Strahlen, daſs die Wirkung in dem Augenblicke, wo man den in diese Lösungen

getauchten Kohlenring auf die Lampe steckt, von 0 auf 27 Scalentheile in der Minute steigen kann.

Zum Schlusse dieses Abschnitts bleibt uns endlich noch die wichtige Frage zu erörtern, welchen Einfluſs die atmosphärischen Temperaturänderungen auf den Gang des Instruments ausüben können.

Um diese Frage zu beantworten, haben wir vier Beobachtungsreihen am 17., 18., 19. und 20. September v. J. in einem Zimmer angestellt, dessen jedesmalige Temperatur während der Füllung und Beobachtung des Apparates so constant erhalten wurde, daſs die Schwankungen nicht über 0°,5 C. betrugen. Das Volumen der Scalengrade war 3,4 mal gröſser als bei der Versuchsreihe X. Die Entfernung der auf dieselbe Höhe wie früher eingestellten Kastenflamme vom Insolationsgefäſs betrug $0^m,1365$. Sämmtliche Beobachtungen sind, um sie mit der Versuchsreihe X, bei der die Flamme $0^m,2160$ entfernt stand, vergleichbar zu machen, mit dem Factor $\frac{3,4 \,.\, 0,1365^2}{0 \,.\, 216^2} = 0,1358$ multiplicirt. Die beobachteten Werthe sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Verticalreihe derselben enthält die constanten Temperaturen, bei welchen der Apparat gefüllt und beobachtet wurde; die zweite giebt die aus je 8 Ablesungen abgeleitete chemische Wirkung der constant erhaltenen Kastenflamme für die Zeit einer Minute; die dritte das Mittel dieser Wirkungen, und die vierte endlich deren Differenzen.

Versuchsreihe XIII.

18°,0 C.	14,24		
	14,54	14,39	
19°,4 C.	13,85		
	13,85	13,85	+ 0,54
25°,8 C.	14,23		
	14,73		
	14,73	14,56	— 0,71
26°,3 C.	14,11		
	14,42	14,26	+ 0,30

Aus der Unregelmäfsigkeit der Differenzen der vierten Spalte in Beziehung auf die Temperaturzunahme läfst sich daher der Schlufs ziehen:

dafs die Angaben des Instruments bei Temperaturen von 18° C. bis 26° C. innerhalb der Gränzen möglicher Beobachtungsfehler constant bleiben.

Da der Barometerstand bei den mitgetheilten Versuchen Verschiedenheit von 0m,746 bis 0m,76 zeigte, ohne dafs sich die sonstigen Beobachtungsfehler überschreitende Differenzen erkennen liefsen, so kann man auch den Einflufs des Luftdrucks in den meisten Fällen vernachlässigen; wo es indessen auf gröfsere Genauigkeit, wie bei absoluten Mafsbestimmungen, ankommt, darf dieser Einflufs nicht immer übersehen werden. Wir werden in einem späteren Abschnitte, worin von der Abhängigkeit der chemischen Wirkungen von der Dichtigkeit des Chlorknallgases die Rede ist, die aus Versuchen abgeleiteten Principien weiter erörtern, nach denen der Einflufs des Druckes corrigirt werden kann.

In dem nächsten Abschnitte dieser Untersuchungen werden wir uns zunächst mit den Erscheinungen der photochemischen Induction beschäftigen, unter welcher Bezeichnung wir eine Klasse von Phänomenen zusammenfassen, die der Forschung ein ergiebiges und neues Feld eröffnen und die mit ihren mannigfaltigen Beziehungen insbesondere auch auf das Gebiet der katalytischen Erscheinungen hinübergreifen.

IV. *Ein Vergleich zwischen der Modification der mittlern specifischen Wärme und der des mittlern Volums; von P. Kremers.*

Ueber die specifische Wärme der Körper liegen bereits so viele Angaben vor, dafs ein Versuch, zwischen dem Gewichte und der Intensität, welche diese Eigenschaft bei den Gliedern verschiedener Triaden zeigt, einen ähnlichen Zusammenhang aufzufinden, wie er bereits (Bd. 99, S. 435) bei einigen andern physikalischen Eigenschaften sich herausgestellt hat, wohl nicht ganz unlohnend seyn wird.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung solcher Triaden, bei denen die specifische Wärme für wenigstens zwei Glieder bekannt ist. Die Zahlenwerthe bezeichnen die specifische Wärme der Atome, wie sie sich aus den vorliegenden Beobachtungen [1]) mit Zugrundelegung der neuesten Atomgewichte [2]) berechnen.

P =	5,8497	S =	3,242	Mo =	3,321
As =	6,1050	Se =	3,3061	Va =	
Sb =	6,1112 *	Te =	3,3063	Wo =	3,349 *
Mg =		Hg =		PO_3 =	
Zn =	3,113	Pb =	3,256	AsO_3 =	12,66
Cd =	3,175 *	Ag =	6,162 *	SbO_3 =	13,00 *
MoO_3 =	9,268	MgO =	4,878	HgO =	5,594
VaO_3 =		ZnO =	5,067 *	PbO =	5,686 *
WoO_3 =	9,257	CdO =		AgO =	

1) Sämmtliche nicht weiter bezeichnete Zahlenwerthe sind die aus den Beobachtungen von Regnault abgeleiteten, einzelne andere aus den Beobachtungen von Hermann und Neumann abgeleitete sind durch Hm und Nm bezeichnet. Die Beobachtungen sind zusammengestellt im ersten Bande von Gmelin's Handbuch der Chemie. 4te Aufl.

2) Es wurden die im letzten (1855) Jahresbericht von Liebig und Kopp angeführten Atomgewichte in Rechnung gebracht, nur mit der Ausnahme dafs Sb = 120,3 angenommen wurde.

PS_3 =	HgS = 5,939	PCl_3 = 28,765
AsS_3 = 13,924 Nm	PbS = 6,093	$AsCl_3$ = 31,944 *
SbS_3 = 15,265 * Nm	AgS = 9,258 *	$SbCl_3$ =
$LiCl$ = 11,130	$LiBr$ =	LiJ =
$NaCl$ = 12,519	$NaBr$ = 14,255	NaJ = 13,029
KCl = 12,916 *	KBr = 13,493 [1])	KJ = 13,620 **
$MgCl$ = 9,243	$CaCl$ = 9,113	$CaCl$ = 6,116 Hm
$ZnCl$ = 9,275 *	$SrCl$ = 9,515	$SrCl$ = 7,708 Hm
$CdCl$ =	$BaCl$ = 3,318	$BaCl$ = 8,112 Hm
$HgCl$ = 9,336	$HgBr$ =	HgJ =
$PbCl$ = 9,243	$PbBr$ = 9,791	PbJ = 9,855 *
$AgCl$ = 13,082	$AgBr$ = 13,901 *	AgJ = 14,488 **
Cu_2Cl = 13,678	Hg_2Cl = 12,246	LiO, CO_2 =
Cu_2Br =	Hg_2Br =	NaO, CO_2 = 14,453
Cu_2J = 13,087	Hg_2J = 12,920 *	KO, CO_2 = 14,961 *
CaO, CO_2 = 10,430	LiO, BO_3 =	$LiO, 2BO_3$ =
SrO, CO_2 = 10,686	NaO, BO_3 = 16,943	$NaO, 2BO_3$ = 24,010
BaO, CO_2 = 10,874 *	KO, BO_3 = 16,822	$KO, 2BO_3$ = 25,705 *
LiO, SO_3 =	KO, SO_3 = 16,576	CaO, SO_3 = 13,369
NaO, SO_3 = 16,408	KO, CrO_3 = 18,112 *	SrO, SO_3 = 13,109
KO, SO_3 = 16,576 *	KO, SeO_3 =	BaO, SO_3 = 13,141
CaO, SO_3 = 12,607 Nm	$2LiO, PO_5$ =	LiO, NO_5
SrO, SO_3 = 12,448 Nm	$2NaO, PO_5$ = 30,364	NaO, NO_5 = 23,647
BaO, SO_3 = 12,675 Nm	$2KO, PO_5$ = 31,591 *	KO, NO_5 = 24,156 *

CaO, NO_5 =
SrO, NO_5 = 17,806 Hm
BaO, NO_5 = 17,409 Hm BaO, NO_5 = 19,875.

1) Dafs die Bromverbindungen zwischen den entsprechenden Chlor- und Jodverbindungen liegen, hebt bereits Regnault hervor (*Ann. chim. phys.* (3.) 1. 198.)

Die vorstehende Tabelle enthält im Ganzen 36 verschiedene Triaden. Von diesen liegen 4 in horizontaler Linie und bilden Theile zweier Nonaden (Li, Na, K) (Cl, Br, J) und (Hg, Pb, Ag) (Cl, Br, J). In allen sind wenigstens zwei Glieder untersucht. In 26 Triaden (durch * bezeichnet) wächst die specifische Wärme mit dem Gewichte, bei zweien (S, Se, Te und CaCl, SrCl, BaCl) bleibt es unentschieden, die übrigen 8 verhalten sich unregelmäfsig, da bisher noch keine einzige von ihnen eine regelmäfsige Abnahme der specifischen Wärme bei zunehmendem Gewichte gezeigt hat, sobald drei Glieder bekannt sind.

Dafs bei Triaden auch die Räume mit dem Gewichte wachsen, hat sich bereits früher als ziemlich allgemein herausgestellt. Von den 26 vorgenannten Triaden sind die räumlichen Verhältnisse bekannt bei 20 und zwar für wenigstens zwei Glieder. Unter diesen 20, durch — bezeichneten, Triaden sind nur drei, bei welchen die Zunahme des Gewichts *nicht* von einer Zunahme des Volums begleitet ist, nämlich P, As, Sb, dann Mg, Zn, Cd und HgBr, PbBr, AgBr. Der Uebersicht wegen mögen die Volumina, wie sie sich bei Zugrundelegung der neuesten Atomgewichte [1]) berechnen, hier angeführt werden:

1) Die obigen Werthe.

P = 185 B[1])	Mg = 86 Bn	Hg = 92 Kn	MgO = 78 Kn	HgO = 121 Kn
As = 167 Kn	Zn = 59 Kn	Pb = 114 Kn	ZnO = 88 Kn	PbO = 152 Kn
Sb = 241 Kn	Cd = 81 Kn	Ag = 130 Kn	CdO = 115 Kn	AgO = 176 Kn
PS_3 =	HgS = 180 Kn	LiCl = 263 Ks	LiBr =	LiJ =
AsS_3 = 444 Kn	PbS = 199 Kn	NaCl = 340 Kp	NaBr = 418 Ks	NaJ = 544 F
SbS_3 = 466 Kn	AgS = 226 Kn	KCl = 481 Kp	KBr = 617 Kn	KJ = 714 Kn
HgCl = 313 Kn	HgBr = 380 Kn	HgJ = 458 Kn	Hg_2Cl = 421 Kn	
PbCl = 300 Kn	PbBr = 346 Kn	PbJ = 479 Kn	Hg_2Br = 479 Kn	
AgCl = 326 Kn	AgBr = 370 Kn	AgJ = 585 Kn	Hg_2J = 535 Kn	
LiO, CO_2 = 216 Ks	CaO, CO_2 = 230 Kp	LiO, SO_3 = 308 Ks	KO, SO_3 = 409 Kp	
NaO, CO_2 = 269 Kn	SrO, CO_2 = 255 Kn	NaO, SO_3 = 337 Kn	KO, CrO_3 = 452 Kp	
KO, CO_2 = 382 Kn	BaO, CO_2 = 287 Kn	KO, SO_3 = 409 Kp	KO, SeO_3 =	
LiO, NO_5 = 367 Ks	S = 98 M.S	CaO, SO_3 = 290 Kn	CaCl = 340 Kn	
NaO, NO_5 = 483 Kp	Se = 115 Bz	SrO, SO_3 = 320 Kn	SrCl = 354 Kn	
KO, NO_5 = 602 Kn	Te = 131 Mg	BaO, SO_3 = 322 R	BaCl = 352 Kn	

1) In diesem Verzeichnifs bedeutet: B = Böttger; Bn = Bunsen; Bz = Berzelius; F = Filhol; Kn = Karsten; Kp = Kopp; Mg = Magnus; M. S = Marchand und Scheerer; R. = G. Rose und Ks eigene Beobachtung.

Es fragt sich nun zunächst, *wie* die specifische Wärme und *wie* die Räume der Atome mit dem zunehmenden Gewichte wachsen, mit andern Worten, welche Modification die Intensitäten der Mittelglieder zeigen.

Diese Modificationen sind hiernächst für die Mittelglieder der vorstehenden Triaden angegeben und zwar zuerst die Modification der specifischen Wärme und unmittelbar darunter die des Volums. Die Modificationen $\left(\frac{h-m}{h}\right)$ sind berechnet genau in der früher angegebenen Weise.

As =	− 0,02 + 0,22	Se =	− 0,01 − 0,004
PbS =	+ 0,20 + 0,01	NaCl =	− 0,04 + 0,09
$Na\underline{Br}$ =	− 0,11 [1]) + 0,05	KBr =	− 0,02 − 0,03
SrCl =	− 0,03 und − 0,08 − 0,02		
PbCl =	+ 0,17 + 0,06	$Pb\underline{Br}$ =	− 0,03 + 0,11
AgBr =	− 0,01 + 0,19	SrO, CO_2 =	− 0,003 − 0,03 u. + 0,01
SrO, SO_3 =	+ 0,01 und + 0,01 − 0,05		

Die vorstehende Tabelle enthält nicht blofs die Modificationen solcher Mittelglieder, deren Intensität zwischen denen der beiden Endglieder liegt, sondern auch noch die andern, wo diefs nicht der Fall ist. Wenn ich weiter oben auf die erstern Triaden hauptsächlich aufmerksam gemacht habe, so war ich doch weit entfernt davon, die andern als etwa mit Fehlern behaftet hinzustellen; denn

1) So oft ein Atom unterstrichen ist, soll damit angedeutet werden, dafs gerade dieses als aus den beiden Endgliedern seiner Triade zusammengesetzt berechnet wurde. $Na\underline{Br}$ z. B. wurde berechnet aus NaJ und NaCl. Eine solche Unterscheidung ist natürlich nur da nöthig, wo das Salzatom aus zwei Mittelgliedern besteht, da in allen den Fällen, wo das Salzatom nur ein Mittelglied enthält, über die beiden Endglieder, woraus es berechnet wurde, kein Zweifel bleiben kann.

wenn überhaupt bei der Vereinigung zweier Endglieder einer Triade zu deren Mittelgliede Modificationen auftreten, so hängt es ja doch lediglich von deren Gröfse ab, ob die Intensität der physikalischen Eigenschaften des Mittelgliedes zwischen denen der beiden Endglieder liegt, oder ob sie diese Gränzen nach der einen oder andern Seite überschreitet.

Wie die Tabelle ausweist, sind die Modificationen der specifischen Gewichte vorherrschend negativ, die des Volums dagegen vorherrschend positiv. In Folge dessen kommen mehrere Fälle vor, wo bei einem und demselben Mittelgliede die beiden Modificationen verschiedenes Vorzeichen haben und wo überdiefs einzelne so bedeutend sind, dafs an deren wirklicher Verschiedenheit wohl nicht gezweifelt werden kann. Wenn in fünf dieser Fälle die negative Modification die der specifischen Wärme ist, so ist im sechsten Falle die negative Modification die des Volums.

Dieses so auffällige Zusammentreffen entgegengesetzter Modificationen bei physikalischen Eigenschaften, wo man es am wenigsten erwarten sollte, hat mich veranlafst, auf die Modification derselben beiden Eigenschaften bei solchen Verbindungen näher einzugehen, welche in ihre Componenten wieder zerlegt werden können.

Die folgende Tabelle enthält eine Reihe von Modificationen des mittleren Volums solcher Atome, wie sie sich aus den vorliegenden Beobachtungen berechnen [1].

1) Die Atomvolume, welche bei diesen Berechnungen benutzt und in dem vorangehenden Verzeichnifs noch nicht angeführt wurden, mögen hiernächst folgen:

Ni = 43 Br	Na O = 138 Kn	Pb Se = 263 HR
Ni As = 194 Rb	KO = 222 Kn	Pb Te = 257 GR
Ni_2 As = 221 Bz	Mg O, SO_3 = 288 Kn	Ag Se = 228 GR
Ni_4 As = 302 Bt	Zn O, SO_3 = 296 Kn	Ag Te = 254 GR
Sn = 99 Kn	Na = 295 G. T	Mo O_3 = 253 Bg
Sn S = 186 S	K = 565 G. T	Wo O_3 = 203 Kn
Sn S_2 = 245 Kn	Na S = 197 F	PbO, MoO_3 = 336 M
As S_2 = 377 Kn	KS = 323 F	PbO, WoO_3 = 356
SO_3 = 254 B	J = 321 GL	PbO, SO_3 = 307 Kn
Ca O = 111 Kn	Al_2O_3 = 155 RD	AgO, SO_3 = 365 Kn
Sr O = 165 Kn	MgO, Al_2O_3 = 251 Bt	Zn S = 155 Kn
Ba O = 202 Kn	ZnO, Al_2O_3 = 271	Cd S = 195 Kn

$NiAs = +0{,}08$	$SnS = +0{,}06$	$AsS_2 = -0{,}04$
$Ni_2As = +0{,}13$	$SnS_2 = +0{,}17$	$AsS_3 = +0{,}04$
$Ni_4As = +0{,}11$		$SbS_3 = +0{,}13$
$CaO, SO_3 = +0{,}20$		$MgO, SO_3 = +0{,}13$
$SrO, SO_3 = +0{,}24$	$NaO, SO_3 = +0{,}140$	$ZnO, SO_3 = +0{,}14$
$BaO, SO_3 = +0{,}29$	$KO, SO_3 = +0{,}141$	
$NaS = +0{,}50$	$NaJ = +0{,}12$	$MgO, Al_2O_3 = -0{,}08$
$KS = +0{,}51$	$KJ = +0{,}19$	$ZnO, Al_2O_3 = -0{,}12$
$HgS = +0{,}05$		
$PbS = +0{,}06$	$PbSe = -0{,}15$	$PbTe = -0{,}05$
$AgS = +0{,}03$	$AgSe = +0{,}07$	$AgTe = +0{,}03$
$PbO, MoO_3 = +0{,}17$	$PbO, VaO_3 =$	$PbO, WoO_3 = -0{,}01$
$HgO, SO_3 =$		$HgJ = -0{,}11$
$PbO, SO_3 = +0{,}24$	$ZnS = +0{,}01$	$PbJ = -0{,}10$
$AgO, SO_3 = +0{,}15$	$CdS = -0{,}09$	$AgJ = -0{,}30$

Wenn concentrirte Salzlösungen mit einer steigenden Wassermenge vermischt werden, so steigert sich bekanntlich die Modification, erreicht ein Maximum und nimmt darauf wieder ab. Einen ähnlichen Verlauf wird gewiſs auch wohl die Modification bei den Mischungen fester Körper haben. Sie läſst sich nicht mehr stetig verfolgen, sobald die Mischung nach Atomgewichten fortschreitet. Die vorstehende Tabelle enthält Beispiele ($NiAs$; SnS; AsS_2), deren verschiedene Modificationen bei Annahme eines Maximums der Modification sich auch aneinander reihen lassen.

Wenn man, anstatt das Gewicht eines Körpers anwachsen zu lassen, sich der wachsenden Glieder einer Triade bedient, so ist die Erscheinung wesentlich dieselbe. Die Tabelle zeigt vorherrschend solche Fälle, wo die Modification wächst bei zunehmendem Gewichte der substituirten

B = Bussy; Bg = Bergmann; Br = Brunner; Bt = Breithaupt; Bz = Berzelius; F = Filhol; GL = Gay-Lussac; GR = G. Rose; GT = Gay-Lussac und Thenard; HR = H. Rose; Kn = Karsten; M = Mohs; Rb = Rammelsberg; RD = Royer und Dumas; S = Schneider.

Bis auf einzelne wenige sind die specifischen Gewichte in Gmelin's Handbuch angeführt.

Atome (CaO, SO_3; NaJ u. a.); der entgegengesetzte Fall scheint seltener zu seyn.

Auch fehlen nicht solche Fälle, wo eine positive Modification mit dem wachsenden Gewichte der substituirten Atome negativ wird. In dieser Hinsicht kann namentlich das Blei hervorgehoben werden. Mit dem Anfangsgliede der Triade S, Se, Te verbunden zeigt es eine positive, mit dem Endgliede eine negative Modification. In gleicher Weise zeigt auch sein Oxyd wieder eine positive Modification mit dem Anfangsgliede der Triade MoO_3, VaO_3, WoO_3 und wieder eine negative mit deren Endgliede. Endlich zeigt dasselbe Blei mit Jod, dem Endgliede einer dritten Triade, verbunden auch wieder eine negative Modification. Merkwürdig ist, dafs auch die beiden andern Atome Hg und Ag mit dem Atome J verbunden wieder eine negative Modification zeigen.

Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der beiden Modificationen, wie sie sich für einzelne Verbindungen berechnen. Auch hier ist die Modification der mittlern specifischen Wärme zuerst angeführt und unmittelbar darunter die des mittlern Volums [1]).

1) Die Volume und die spec. Wärme der Atome, welche bei diesen Rechnungen benutzt und bisher noch nicht angeführt wurden, mögen hiernächst folgen:

Fe = 45 Kn	ZnS = 5,978	J = 6,876
FeS_2 = 160 Kn	Sn = 3,260	AsS_2 = 11,888
Mo = 67 B	SnS = 6,194	SnS_2 = 10,737
MoS_2 = 212	Fe = 3,186	Cu = 3,015
Cu = 44 M. S.	FeS_2 = 7,806	Cu_2S = 9,623
Cu_2S = 173 M	MoS_2 = 9,617	K = 6,488

B = Bucholz, die andern Abkürzungen sind bereits angegeben. Die Werthe für die specifische Wärme sind sämmtlich Beobachtungen von Regnault. Bei den Legirungen wurden die von Regnault adoptirten Atomgewichte zu Grunde gelegt. Es mag hier bemerkt werden, dafs nach Regnault's Angabe bei der Verbindung von Pb und Sn_2 eine Contraction sich berechnet, wogegen doch nach Kupffer bei sämmtlichen Verbindungen von Pb und Sn eine Expansion beobachtet wird (Gmelin).

$PbS = +0,06$ $+0,06$	$AgS = +0,02$ $+0,03$	$ZnS = +0,06$ $+0,01$
$SnS = +0,05$ $+0,06$	$FeS_2 = +0,19$ $+0,34$	$MoS_2 = +0,02$ $+0,19$
$AsS_3 = +0,12$ $+0,04$	$SbS_3 = +0,04$ $+0,13$	$AgJ = -0,11$ $-0,30$
$PbSn = -0,008$ $-0,005$	$PbSn_2 = -0,01$ —	$BiSn = +0,04$ $+0,01$
$BiSn_2 = +0,01$ $-0,02$	$PbJ = +0,03$ $-0,10$	$AsS_2 = +0,06$ $-0,04$
$SnS_2 = -0,10$ $+0,17$	$Cu_2S = -0,04$ $+0,07$	$KJ = -0,02$ $+0,19$

Bei zwölf der vorstehenden Fälle haben also die beiden Modificationen gleiches und bei nur sechs ungleiches Vorzeichen.

Mögen nun auch die vorstehenden Vergleiche nicht so ganz entscheidend seyn, weil die ganze Untersuchung sich auf Angaben verschiedener Beobachter stützt, die beobachteten Körper also möglicher Weise nicht streng vergleichbar sind, so ist doch jedenfalls der Umstand bemerkenswerth, dafs bei solchen Verbindungen, welche in ihre Componenten wieder zerlegt werden können, die beiden Modificationen vorherrschend gleiches Vorzeichen haben, wie es auch am natürlichsten erscheint [1]); dafs dagegen von solchen Verbindungen, welche in ihre Componenten *nicht* wieder zerlegt werden können, gar viele, wenn nicht die meisten, dieselben Modificationen mit verschiedenem Vorzeichen darbieten. Es liegt vielleicht in diesem Umstande ein zweiter charakteristischer Unterschied der beiden wohl zu unterscheidenden Verbindungsweisen [2]), und

1) Ein und dasselbe Atom zeigt innerhalb gewisser Gränzen bei zunehmender Temperatur ein gröfseres Volum und damit zugleich eine gröfsere specifische Wärme.

2) Den ersten Unterschied bildete der verschiedene Grad der bei Verbindung gelöster Salzatome beobachteten Contraction.

verdient daher dieser Punkt wohl eine mehr ausführliche Untersuchung. Eine solche wird jedenfalls auf ein entscheidendes Resultat hinführen, sobald man, wie es bereits für die räumlichen Verhältnisse geschehen, so auch bei der specifischen Wärme, nicht mehr von den festen, sondern von den aufgelösten Atomen ausgeht, da es wohl nicht zu bezweifeln ist, daſs die Modificationen der mittlern specifischen Wärme gelöster Salzatome ein ebenso einfaches Verhältniſs darbieten werden, wie die des mittlern Volums.

V. *Eigenthümliches Schattenphänomen.*

Dasselbe zeigt sich, nach einer Mittheilung des Hrn. Serge de Birkine an die Pariser Akademie, an dem Schatten, den ein 2,5 bis 3 Centimet. dicker, horizontal gehaltener Stock im Sonnenschein auf den Boden wirft, sobald man den Stock ungefähr winkelrecht gegen seine Länge hin und herführt. Man bemerkt dann in der Axe des Schattens eine helle Linie, welche so lange als die Bewegung dauert und mit dieser aufhört. Hat der Stock an seinem Ende einen Knopf, so ist im Schatten desselben die Lichtlinie breiter, die übrigens desto besser sichtbar, je rascher die Bewegung ist. Hr. S. fügt hinzu, er habe diese Beobachtung im letzten Junimonat zu St. Petersburg gemacht und bereits Hrn. Akademiker Lenz daselbst mitgetheilt, wisse aber nicht, ob von Diesem etwas darüber zur Oeffentlichkeit gebracht worden sey (*Compt. rend. XLIII.* 986).

VI. *Meteorologische Untersuchungen; von F. Vettin.*

Zweite Abhandlung.

Ueber die Wogen der Luft.

Im Verlaufe meiner Untersuchungen über die moussonartigen Circulationen der gemäfsigten Zone fand ich mich veranlafst, die Erscheinungen zu beobachten, welche Luftcirculationen in geschlossenen Räumen darbieten, und zu sehen, ob sich Aehnliches nicht auch bei den Strömungen der Luft innerhalb der Atmosphäre nachweisen lasse.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung bilden den Inhalt des Folgenden.

Man lege auf ein passendes Gestell eine Glasplatte von etwa 17″ Länge und 5″ Breite, und decke darauf einen unten offenen Glaskasten von etwa 16″ Länge, $3\frac{1}{2}''$ Höhe und Breite so, dafs die Anfangs erwähnte Glasplatte den Boden desselben bildet. Man blase nun, indem man den Kasten an einer Seite etwas aufhebt, Tabacksrauch in denselben, warte ein wenig, bis sich die Luft beruhigt hat und erwärme darauf das eine Ende der Bodenplatte ein wenig, indem man mit einer kleinen Spiritusflamme einige Male darunter quer hin und herfährt. Alsbald fängt die Luft an zu circuliren. Sie steigt über der erwärmten Stelle *a* Fig. 2 Taf. II in die Höhe, bewegt sich dann oben angekommen, von der Deckplatte bei *b* abprallend etwas abwärts (nach *c*) und von hier schräg aufwärts bis zum Ende der Decke (*d*), dort sinkt sie herab bis auf eine gewisse Tiefe, und steigt wiederum abprallend von der Bodenplatte etwas in die Höhe (nach *f*) und setzt dann schräg abwärts ihren Lauf nach der erwärmten Stelle hin fort, um hier von Neuem den Kreislauf zu beginnen.

Dabei bemerkt man, wie die untere Strömung nicht immer an irgend einem bestimmten Punkt dieselbe Dicke behält,

die Gränzfläche der obern und untern Strömung ist vielmehr beständigen Veränderungen unterworfen, sie wogt in langen Zügen auf und ab, um so weniger, je näher, um so mehr, je weiter sie vom aufsteigenden Luftstrom entfernt ist. Ungleichförmigkeit beim Erwärmen vermehrt die Wogen; die dadurch bedingten Unregelmäſsigkeiten beim Aufsteigen der Luft setzen sich durch die ganze obere Strömung fort und bedingen ein bald stärkeres bald schwächeres Herabfallen und Anprallen gegen die untere Platte. Indem nun zuerst in der Nähe der herabfallenden Luft die Schicht der unteren Strömung bald dicker bald dünner wird, setzen sich diese Ungleichheiten durch die untere Strömung allmählig immer geringer werdend wellenförmig fort, und bedingen eben dadurch ein langsames Auf- und Abbewegen der oberen Gränze dieser Strömung.

Aehnliche Umstände werden auch bei den Circulationen innerhalb der Atmosphäre eintreten müssen. Tag und Nacht, Bewölkung und Klarheit des Himmels, und viele andere Ursachen werden dazu beitragen, die aufsteigenden Luftströme da, wo sie stattfinden, ungleichförmig zu machen; diese Ungleichförmigkeiten der Luftbewegung werden sich in den oberen Regionen fortsetzen bis dahin, wo die Luftmassen herabfallen und werden, wie dieſs beim Experimente geschah, auch hier schlieſslich bewirken, daſs ein Wogen der Gränzfläche zwischen dem oberen und unteren Strom erzeugt werde.

Betrachten wir zuvörderst nur die wichtigste, die Polar-Aequatorialcirculation, so giebt das Barometer zwar das Gewicht der Summe des unteren und oberen Stromes an, indeſs wirkt doch offenbar der untere schwerere Strom relativ stärker auf das Quecksilber ein, wie der obere leichtere.

Nehmen wir an, daſs in Fig. 3 Taf. II, *ac* und *bd* zwei Luftsäulen seyen, erstere an einer Stelle befindlich, wo die untere Strömung in der Ebbe, letztere da, wo sie in der Fluth begriffen ist, so muſs *ac* leichter seyn als *bd*, vorausgesetzt daſs die Höhe der Atmosphäre im Ganzen überall etwa dieselbe sey. Zieht man die Linien *hk* und *gi* pa-

rallel ab, so ist das Gewicht von $ag + hc$ gleich dem von $bi + kd$, dagegen das von gh kleiner als das von ik, folglich das Gewicht von $ag + hc + gh = ac$ auch kleiner als das von $bi + kd + ik = bd$. Stellt also die gekrümmte Linie ef die im Wogen begriffene Gränzfläche des unteren und oberen Stromes dar, so wird das Barometer da, wo sie der Erdoberfläche näher ist (in der Gegend der Ebbe des unteren Stromes), einen tieferen Stand, da wo sie von der Erdoberfläche entfernter ist (in der Gegend der Fluth des unteren Stromes), einen höheren Stand haben müssen. *Das Quecksilber wird abwechselnd steigen und fallen, vorzugsweise folgend dem Auf- und Abwogen der Gränzfläche dem Dicker- und Dünnerwerden der unteren Strömung.*

Wo nun aber unterer und oberer Strom sich berühren, geschehen die Niederschläge.

Nimmt man der Einfachheit wegen an, dafs oberer und unterer Strom eine bestimmte Temperatur- und Feuchtigkeits-Differenz hätten, so wird doch die Stärke des Niederschlages verschieden seyn, je nachdem derselbe in einer geringeren oder gröfseren Höhe stattfindet. Es mufs nämlich *der absolute Feuchtigkeitsgehalt* in den höheren Regionen der Luft wegen der geringeren Dichtigkeit und Temperatur geringer seyn, als in der tieferen, wie diefs die verschiedensten Beobachtungen übereinstimmend ergeben haben. Ich erinnere an die Messungen v. Humboldt's auf den Cordilleren, an die des Colonel Sabine, so wie an die Beobachtungen Gay-Lussac's [1]), der HH. Wels und Nicklin [2]), während einer Luftfahrt.

Bei einem *relativ* gleichen Feuchtigkeitsgehalt des unteren und oberen Stromes wird nun die Quantität des Niederschlags um so gröfser seyn müssen, je gröfser der *absolute* Feuchtigkeitsgehalt der Luft ist, also stärker in den tieferen Regionen, geringer in den höheren Regionen der Atmosphäre.

Diefs angewandt auf die Wogen, so ergiebt sich, dafs wenn die untere Strömung dünn ist, stärkere Niederschläge

1) Kämtz Meteor. I. S. 345, 346, 349.

2) Jahresber. der phys. Ges. in Berlin VIII, S. 760.

(Regen, bewölkter Himmel etc.), wenn sie aber dicker ist, schwächere Niederschläge (Wölkchen, Schäfchen, Cirrus oder, gar kein sichtbarer Niederschlag) entstehen werden.

Es müssen also bei allen Winden während hohen Barometerstandes heiterer Himmel oder feine Niederschläge häufiger, Regen seltener seyn, wie während tiefen Barometerstandes, und umgekehrt wird bei heiterem oder gröfstentheils heiterem Himmel das Quecksilber höher stehen, als bei bewölktem; hier wieder höher, als bei Regen, gleichgültig, welche Richtung der Wind auch haben möge.

Die Beobachtungen ergeben in dieser Beziehung folgendes.

Im letztverflossenem Jahre (Octb. 1855 bis 1856) stand das Quecksilber des Barometers über 28″ während 4791 Stunden, nämlich

	bei SW	W	NW	N	NO	O	SO	S Wind	
während	621	727	585	560	691	655	501	451^{h}	hiervon
kommen	139	174	199	266	357	358	263	161^{h}	auf heiteren oder gröfstentheils heiteren Himmel
	432	502	351	268	313	276	220	262^{h}	auf bewölkten Himmel
und	50	51	35	36	21	21	18	28^{h}	auf Regen (Schnee etc.)

Die Zeit, während welcher Wind bei einem Barometerstand *über* 28″ wehte, gleich 100 gesetzt, kommen also

I.

bei SW	W	NW	N	NO	O	SO	S Wind	
22	24	34	47	51	54,5	52	36 Proc.	auf heiteren Himmel
70	69	60	48	46	42,5	44	58 Proc.	auf bewölkt. Himmel
8	7	6	5	3	3	4	6 Proc.	auf Regen etc.

Das Quecksilber stand dagegen unter 28″ während 3993 Stunden, nämlich

	bei SW	W	NW	N	NO	O	SO	S Wind	
während	775	684	383	254	296	400	550	651^{h}	hiervon
kommen	110	103	69	46	63	107	144	132^{h}	auf heit.
	553	475	257	177	201	262	370	449^{h}	auf bewölkten Himmel
	112	106	57	31	32	31	36	70^{h}	auf Reg. etc.

und also die Zeit, während welcher jeder Wind bei einem Barometerstand *unter* 28″ wehte, gleich 100 gesetzt

II.

bei SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	Wind
14	15	18	18	21	27	26	20	Proc. auf heiteren
72	69,5	67	70	68	65	67	70	Proc. auf bewölkt. Himm.
14	15,5	15	12	11	8	7	10	Proc. auf Regen etc.

Vergleicht man die sub II angeführten Werthe mit den sub I genannten, so ergiebt sich, *daſs bei jedem Winde während des höheren Barometerstandes heiterer oder überwiegend heiterer Himmel häufiger, bewölkter Himmel oder regnichtes Wetter seltener ist, als während des tieferen Barometerstandes.*

Umgekehrt bestimmte ich für denselben Zeitraum (vom 1. October 1855 bis 1. October 1856) die mittleren Barometerstände der verschiedenen Winde, während heiteren (heiter, hier und da Cirrus oder leichtes Gewölk), während bewölkten Himmels (weit verbreitete Schäfchen, Cirrus, Wolken, bewölkter Himmel, trübe) und während Regens (Schnee, Graupel etc.).

J bedeutend hier, wie in der früheren Abhandlung[1]) angegeben, den Inhalt der durch die barometrischen Curven begränzten Flächen, T die Zeit, also $\frac{J}{T}$ die mittlere Höhe des Barometerstandes, der Reductionsfactor für Linien von 27″ an gerechnet, ist $\frac{330}{12}$.

Ich fand nun

	bei SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	Wind
$J =$	115	140	150	191	257	267	213	136	(heit. H.)
	636	613	349	242	280	286	296	420	(bewölkt)
	814	801	494	315	278	265	286	492	(Regen)
$T =$	325	384	388	459	608	667	579	390	(heiter)
	197	183	102	71	81	85	95	136	(bewölkt)
	294	286	167	100	96	94	102	179	(Regen)

1) Pogg. Ann. Bd. XCIX S. 106.

$\frac{330}{12} \times \frac{J}{T} =$ 27″ +

SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	Wind
12,8‴	13,2‴	14,0‴	15,1‴	15,4‴	14,6‴	13,4‴	12,8‴	(heiter)
11,8	12,2	11,4	12,5	12,6	12,2	11,3	11,2	(bew.)
10,0	10,2	10,7	11,5	10,5	10,2	10,2	10,0	(Regen)

Bei vorwiegend heiterem Himmel hat also jeder Wind den höchsten; bei bewölktem Himmel einen tieferen, bei Regen etc. den tiefsten mittleren Barometerstand.

Die Resultate der Beobachtung weisen also darauf hin, daſs unabhängig von der Richtung der Winde, ein Zusammenhang bestehe zwischen Barometerstand und Stärke des Niederschlages, indem letzterer desto geringer ist, je höher, um so gröſser, je tiefer das Quecksilber steht, gerade so, wie es nach dem Vorausgeschickten sich verhalten muſs, wenn die Gränzfläche zwischen unterer und oberer Strömung sich verschieden hebt und senkt, d. h. wenn ein Wogen derselben, wie es das Experiment veranschaulicht, stattfindet.

Das Wogen der Gränzfläche ist aber selbstverständlich nur möglich, *wenn überall und fortwährend zwischen Aequator und Pol der Aequatorialstrom über dem Polarstrom dahinflieſst.*

Da aber die verschiedenen Theile der Erdoberfläche besonders auch innerhalb der gemäſsigten Zone ungleich erwärmt sind, so müssen in Folge dessen noch andere Circulationen entstehen, zwischen je zwei benachbarten Gegenden von verschiedener Temperatur.

Je weiter verbreitet und gröſser die Temperatur-Gegensätze zweier solcher Gegenden sind, desto groſsartiger werden auch die daraus entstehenden Circulationen seyn müssen, und in desto gröſsere Höhen wird der obere Strom sich erheben; nie aber werden auch die gröſsten dieser secundairen Circulationen an Ausdehnung und Höhe derjenigen gleich kommen können, welche zwischen dem Pol und Aequator stattfindet. So werden also die Mousson-

Circulationen zwischen grofsen Ländern und angränzenden Meeren ebenfalls fortwährend stattfinden, sobald und so lange eine Temperaturverschiedenheit des Landes und des Meeres vorhanden.

Wiederum werdeu noch kleinere Circulationen entstehen etwa zwischen grofsen Gebirgen und der angränzenden wärmeren Ebene, oder zwischen dem Lande und kleineren benachbarten Meeren; und immer noch kleinere, je geringer die Ausdehnung der Gegenden ist, innerhalb welcher eine Verschiedenheit der Temperatur vorhanden.

Alle diese bestehen gleichzeitig neben einander, und combiniren sich in Bezug auf ihre Richtung und Geschwindigkeit.

Da aber ihre unteren Strömungen unmittelbar über der Erdoberfläche fliefsen, *so ist, abgesehen von der störenden Einwirkung fester in die Atmosphäre hineinragender Gegenstände, die Richtung und die Geschwindigkeit des unteren Windes das Resultat der Combination aller an diesem Orte zu einer gewissen Zeit gleichzeitig stattfindenden Circulationen.*

Anders aber wird es mit den oberen Strömungen seyn, indem je nach der Gröfse der Circulation die oberen Ströme immer höher hinauf reichen.

Würde man sich senkrecht bis in die höchsten Höhen der Atmosphäre erheben, so würde man also je nach der Menge der gleichzeitig stattfindenden Circulationen eine Reihe von Luftschichten antreffen, die je nach ihrer Combination eine verschiedene Richtung oder Geschwindigkeit, oder beides haben. In der höchsten Höhe aber wird fortwährend reiner Aequatorialstrom wehen; ihm zunächst die Combination desselben mit dem ihm zugewandten Theil der oberen Strömung des gerade herrschenden Moussons.

Es ist klar, dafs die Wogen Einflufs haben müssen auf die Richtung und Geschwindigkeit der Winde, die gerade in der Gegend der Scheidegränzen wehen, indem an einem Punkte *a* daselbst, zur Zeit der Fluth des unteren Stromes (Fig. 4 Taf. II) gerade der umgekehrte Wind weht als zur

Zeit der Ebbe (Fig. 5 Taf. II); dafs sich aber der Einflufs derselben, wenn sie einer bedeutenderen Circulation angehören, auch auf die unteren Winde erstreckt, wird aus Folgendem ersichtlich.

Es sey Fig. 6 Taf. II *NS* die Polaraequatorialströmung, *ns* ein Mousson, der gleichgerichtet ist mit der ersteren, dessen untere Strömung sich also etwa von *NO* nach *SW* bewegt, und dessen obere noch etwas in den Aequatorialstrom hineinreicht, so wird in diesem Fall die untere Moussonströmung *a* durch den Polarstrom beschleunigt, der untere Theil der oberen rückläufigen Moussonströmung *b* verzögert, der obere Theil derselben *d* durch den Aequatorialstrom beschleunigt. Wir berücksichtigen hier nur den unteren Strom *a*. Ist *C* die Geschwindigkeit des gröfseren, *c* dieselbe der kleineren Circulation, so würde also die Geschwindigkeit von $a = C + c$ seyn. Wir werden einen NO Wind haben, dessen Geschwindigkeit gleich ist der Summe der Geschwindigkeiten des Polarstroms und des unteren Mousson.

Wenn nun die Gränzfläche *fg* an der Stelle, wo der Mousson weht, sich senkt wie bei Fig. 7 Taf. II, so wird die Geschwindigkeit der unteren Moussonströmung $a = C + c$ bleiben.

Hebt sich die Gränzfläche (Fig. 8 Taf. II), so wird die Geschwindigkeit immer noch $= C + c$ seyn.

Hiernach bleibt also die Geschwindigkeit des unten in *a* wehenden Windes gleich, die Gränzfläche mag sich heben oder senken.

Es ist gleichgültig, welcher Art die Circulation *sn* sey. Ob sie Mousson sey, oder eine temporaire Circulation, ob sie hoch oder niedrig, ob sie einfach, oder schon eine Combination mehrerer sey, kurz nordöstliche Winde müssen bei hohem Barometerstande (bei der Fluth des Polarstroms) und bei tiefem Barometerstande (bei der Ebbe) im Mittel gleich schnell wehen.

Es sey nun wiederum *NS* (Fig. 9 Taf. III) die Polaraequatorialcirculation und *ns* eine Moussoncirculation, der

ersteren entgegengerichtet, alsdann wird die Geschwindigkeit des untern Stroms *a* gleich seyn der Differenz der Geschwindigkeiten von *NS* und $ns = C - c$.

Zugleich wird, da bei *n* der aufsteigende, bei *s* der absteigende Luftstrom vorhanden, ein Theil der Polarluft, bei *n* aufsteigend in die obere Strömung des Mousson gelangen, bei *s* wieder herabsinken und seinen Weg weiter zum Aequator fortsetzen.

Hebt sich nun die Gränzfläche *fg* (Fig. 10 Taf. II) da wo der Mousson weht, so wird diefs auf die Geschwindigkeit von *a* keinen Einflufs haben, sie bleibt vielmehr $C - c$.

Herrschen also südwestliche Winde überhaupt, so mufs bei der Fluth des Polarstromes die Geschwindigkeit kleiner seyn, als sie wegen des Mousson allein seyn würde.

Senkt sich aber die Gränzfläche *fg* (Fig. 11 Taf. II), so tritt eine Beschleunigung der ganzen Circulation *ns* ein. Die Polarluft bei *n* erwärmt steigt in die Höhe, gelangt in den oberen Strom *b*, sinkt bei *s* wieder herunter, und setzt ihren Weg fort, dagegen fällt ein Theil der Aequatorialluft bei *s* herab, gelangt in die untere Strömung *a*, steigt wieder bei *n* in die Höhe und setzt ihren Weg oben weiter fort, nebenbei kreist ein Theil Luft in sich zurück und bildet eben die Moussoncirculation; die Geschwindigkeit der Strömung *a* ist also gleich der Summe der Geschwindigkeit des Aequatorialstroms und der untern Moussonströmung, also $= C + c$.

Bei der Ebbe des Polarstroms mufs die Geschwindigkeit südwestlicher Winde überhaupt gröfser seyn, als sie wegen der secundären Circulation allein seyn werde.

Man gelangt hiernach zu der Annahme, *dafs die Höhe des Barometerstandes auf die Geschwindigkeit nordöstlicher Winde keinen Einflufs ausübt, dafs dagegen südwestliche Winde, bei hohem Barometerstande schwächer, bei tiefem Barometerstande stärker wehen müssen.*

Hierauf nun untersuchte ich meine graphischen Wetterverzeichnungen und fand Folgendes.

In dem Zeitraum vom 1. September 1854 bis 1. September 1856 war bei einem Barometerstand *unter* 28″

	für SW	W	NW	N	NO	O	SO	S Wind
T =	231	212	118	69	83	106	146	191
J =	343	328	169	81	98	112	155	244
$\frac{J}{T}$ =	149	154	143	118	118	106	106	128

Der Reductionsfactor für Fufs pro Sekunde ist $\frac{562}{60}$ mithin

$\frac{562}{60} \times \frac{J}{T} =$

f. SW	W	NW	N	NO	O	SO	S	Wind
15,9′	16,4′	15,3′	12,6′	12,6′	11,3′	11.3′	13,7′	pro Sekunde.

Desgleichen bei einem Barometerstande *über* 28″

	für SW	W	NW	N	NO	O	SO	SWind
T =	225	286	237	187	197	194	162	154
J =	208	277	232	202	238	214	140	126
$\frac{J}{T}$ =	92	97	98	108	121	110	86	82
$\frac{562}{60} \times \frac{J}{T}$ =	9,8′	10,4′	10,5′	11,5′	12,9′	11,8′	9,2′	8,8′

Die Differenzen der Windgeschwindigkeit für die verschiedenen Winde bei höherem und tieferem Barometerstande sind hiernach bei südwestlichen am gröfsten, bei nordöstlichen am kleinsten. Dieselben sind nämlich

für SW	W	NW	N	NO	O	SO	SWind
+ 6,1′	+ 6,0′	+ 4,8′	+ 1,1	— 0,3	— 0,5	+ 2,1	+ 4,9.

Nehmen wir S, SW und W einerseits, N, NO und O andrerseits, so hat man obigen Angaben zufolge

	für SW (S, SW, W)	NO (N, NO, O)	
T =	634	258	bei einem Barometerstande *unter* 28″
=	665	578	» » » *über* 28
J =	915	291	» » » unter 28
=	611	654	» » » über 28
$\frac{562}{60} \times \frac{J}{T}$ =	15,4′	12,1′	» » » unter 28
=	9,8	12,1	» » » über 28
Diff.	5,6	0	

Die Resultate der Beobachtungen bestätigen daher vollkommen das oben Gesagte. Nordöstliche Winde wehen bei hohem und bei tiefem Barometerstande, bei der Fluth und bei der Ebbe des Polarstroms, gleich schnell.

Südwestliche Winde wehen bei tiefem Barometerstande (unter 28″) im Mittel zweier Jahre um 5,6′ schneller, als bei hohem (über 28″).

Weht also z. B. ein südlicher Mousson, so vermehrt sich die Geschwindigkeit des Windes, sobald die Gränzfläche des Polar- und Aequatorialstroms sich senkt, und also das Barometer fällt.

In meiner früheren Abhandlung habe ich gezeigt, dafs vorzugsweise im *Herbst* bei uns ein so gerichteter Mousson weht.

Fällt dann in Folge der Wogen der Polar-Aequatorialströmung das Barometer, so verstärkt sich die Geschwindigkeit der südlichen Winde, und wächst bei sehr tiefem Abwogen zu den stärksten Stürmen an. So wie sich aber das Barometer hebt, so beruhigt sich auch der Wind, das genannte Instrument ist demnach in solchen Perioden ein genaues Anemometer, indem es alsdann beim Fallen eine Zunahme, beim Steigen eine Abnahme der Windstärke anzeigt.

Ebenso zeichnet sich der Frühling durch einen Mousson aus, dessen untere Strömung etwa gleich gerichtet ist mit dem Polarstrom. Dieser Mousson, verstärkt durch den letztern, liefert gleichfalls Stürme, die im Durchschnitt nordöstliche Richtung haben. Sie kommen aber eben so gut bei der Fluth, wie bei der Ebbe des Polarstroms, d. h. bei hohem wie bei tiefem Barometerstande vor, während die Aequatorialstürme des Herbstes und Frühwinters nur bei tiefem Stande des Quecksilbers eintreten.

Wie bei dem Anfangs erwähnten Experiment die Wogen im Vergleich zur Circulation eine sehr beträchtliche Ausdehnung haben, so bewirken auch die Wogen der Polar-Aequatorialströmung, dafs an weit entfernten Orten das Barometer fast gleichzeitig steigt und fällt. Im December 1854 z. B. stand das Quecksilber der Barometer in Mailand, Berlin und Stockholm, in Krakau, Wien und Paris auf der Höhe am 5ten, 8, 13, 17, 21, 25—26, 29—30; in der Tiefe am 6—7ten, 9—10, 16, 18—19, 23, 26—28,

aus welchen Daten man nebenbei entnehmen kann, welches ungefähr die Dauer der einzelnen Wogen dieser grofsen Circulation sey.

Wie beim Experiment die Wogen in der Nähe des herabsinkenden Luftstroms am stärksten, in der Nähe des aufsteigenden am schwächsten sind, ebenso wird diefs auch in der Atmosphäre der Fall seyn. Die Gränzfläche des Polar- und Aequatorialstroms wird sich um so mehr heben oder senken, je weiter man zum Pol hingeht. Dem entsprechend werden also die Barometerschwankungen um so stärker werden, in je höhere Breiten man gelangt. Die Ursache ist offenbar der zum absteigenden Luftstrom hin immer geringer werdende Unterschied der specifischen Gewichte beider übereinander laufenden Ströme.

Deshalb mufs auch die Amplitude der Wogen um so gröfser seyn, je länger die Circulation ist, daher im Winter gröfser, wie im Sommer, da die Polar-Aequatorialströmung in jener Jahreszeit um ein beträchtliches weiter südlich beginnt, als im Sommer. — Dem entsprechend sind auch im Winter die Barometerschwankungen gröfser, wie im Sommer.

VII. *Dreifsigste Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität;* *von Michael Faraday.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den *Phil. Transact. f.* 1855.)

3363[1]. Bei Benutzung der Kraftlinien als ein richtiges, leitendes und bisher nie im Stiche lassendes Bild von der einen in Paramagneten, Diamagneten und elektrischen Strömen enthaltenen Kraftform, und bei gleichzeitiger Bemühung das Princip dieses Bildes zum Schlüssel neuer Phänomene zu machen und das Princip selbst einer strengen Gegen-Untersuchung zu unterwerfen, — habe ich oft Gelegenheit gehabt, die Wirkung gewisser magnetischer Körper in verschiedenen Medien und bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen; da die Resultate richtig sind und deshalb bei jeglicher Ansicht von der Ursache der magnetischen Action werthvoll seyn müssen, so habe ich sie für würdig gehalten, der K. Gesellschaft vorzulegen.

3364. Wenn ein unmagnetisirter, aber magnetisirbarer Körper in ein Magnetfeld gebracht wird, wird er von den auf ihn gerichteten Kräften ergriffen, und unter deren Wirkung richtet er sich oder nimmt eine bestimmte Lage an, welche abhängen kann von seiner besonderen Molecular-Beschaffenheit oder von seiner Beziehung zu dem umgebenden Medio oder von beiden gemeinschaftlich oder von der Combination eines oder beider Umstände mit der Tem-

1) Die 29te Reihe dieser Untersuchungen (welche auszugsweise im Ergänzungsband III, S. 542 bis 545 mitgetheilt wurde) schliefst nicht mit 3362, sondern mit 3243. Die dazwischen liegenden §§. bilden zwei Aufsätze, die nicht zu diesen Reihen gerechnet sind, nämlich 3243 bis 3299 den Aufsatz: *On the Physical Character of the Lines of Magnetic Force* (*Phil. Magaz.* 1852 *Vol. III, p.* 401 *bis* 427) und die §§. 3300 bis 3362 den: *On some Points of Magnetic Philosophy* (*Ib.* 1855 *Vol. IX, p.* 81 bis 113). (P)

peratur. Einige dieser Umstände sind Gegenstand meiner Untersuchung gewesen.

§. 38. **Beständigkeit der Differential-Magnekrystallkraft in verschiedenen Medien.**

3365. Wenn aus einem Kalkspath- oder Wismuthkrystall eine Kugel (oder Cylinder) gebildet und in einer besonderen Richtung im Magnetfelde aufgehängt wird, so stellt sie sich mit beträchtlicher Kraft ein, wogegen sie, wenn sie aus amorphem, oder körnigem kohlensaurem Kalk oder Wismuth besteht, dazu keine Neigung hat. Im letzteren Fall wird sie (vermöge ihrer Relation zu dem umgebenden Medio) von stärkeren zu schwächeren Kraft-Orten getrieben; im ersteren Fall hat sie auch diese Tendenz, allein die hinzugekommene Richtkraft hat keine Relation zu dem umgebenden Medio, sondern nur zu dem Stärke-Unterschiede der Magnetkraft, wie sie in verschiedenen Richtungen innerhalb der Kugel selbst entwickelt wird. Diese Erscheinungen machen den unter dem Namen *magnekrystallische Wirkung* bekannten Zweig der Wissenschaft aus. Frühere Versuche (2499 bis 2501) haben gezeigt, dafs sich beim Wismuth die Beziehung zwischen der Magnetkraft in der axialen und der aequatorialen Richtung nicht verändert, wenn man als umgebendes Mittel vom Wasser zur Eisenvitriol-Lösung übergeht. Diese Gleichheit ist vielleicht von andern Physikern bestätigt worden, möglicherweise auch bei anderen Substanzen; da mir aber keine genauere Untersuchung bekannt ist, so hielt ich es nützlich für meine eigenen Ansichten, welche gerade jetzt sicherere Beweise als die bisherigen erforderten, die experimentellen Resultate zu erweitern und auszudehnen.

3366. Die von mir angewandte Methode, die möglichen, durch verschiedene Umstände erzeugten Kraftveränderungen zu vergleichen, bestand darin, dafs ich den Gegenstand, einen Magnekrystall z. B., an einen Torsionsfaden oder Draht aufhängte, ihn in das Magnetfeld brachte, den Torsionszeiger so stellte, dafs er, wenn der Krystall die sta-

bile Gleichgewichtslage angenommen hatte, auf Null stand, und nun eine rechtsgewendete Torsion machte, bis der Krystall den Punkt des instabilen Gleichgewichts- oder den Umschlagspunkt (*upsetting point*) an dieser Seite erreicht hatte; nach Aufzeichnung der erforderlichen Torsion wurde die Bewegung umgekehrt und eine linksgewendete Kraft angewandt, bis der Umschlagspunkt an der andern Seite erreicht war. Jede dieser Kräfte, Minus die Ablenkung, ist das Maafs der Umschlagskraft (*upsetting force*), und deshalb kann die Summe dieser beiden Beobachtungen, Minus die Zahl der Grade, durch welche der Krystall sich bewegt hat, um von dem einen Umschlagspunkt zum anderen zu gelangen, betrachtet werden als der Ausdruck für die Kraft, welche den Krystall in seiner stabilen Ruhelage erhält. Dadurch, dafs die Beobachtungen zu beiden Seiten des Nullpunkts angestellt wurden, konnte der Effect der Einstellung des Torsionsfadens in regelmäfsiger und compensirender Weise beobachtet werden; man hatte zwei bestimmte Ausgangspunkte (die Umschlagspunkte) und auch einen weiten d. h. empfindlichen Ausdruck für die zu messende Kraft erhalten.

3367. Wenn ein Magnekrystall im Magnetfelde aufgehängt ist, und es wird allmählich eine Torsionskraft angewandt, um ihn aus seiner Ruhelage abzulenken, so wird offenbar diese Kraft wachsen und den Krystall herumdrehen, bis dieser eine Lage erreicht hat, bei der die Richtkräfte (*setting forces*) des Krystalls der Torsionskraft gleich sind, jenseits welcher aber, bei fernerer Drehung des Krystalls, die ersteren rascher abnehmen als die letztere, so dafs der geringste Zusatz an Torsionskraft den Krystall über diese Lage hinausführt und ihn viele Grade durchlaufen macht. Dafs diese Lage (der Umschlagpunkt) eine instabilen Gleichgewichtslage ist, läfst sich leicht experimentell darthun, und sie ist auch bei sorgfältiger Handhabung des Torsionszeigers leicht zu erreichen. Wenn die beiden Umschlagspunkte beobachtet sind, ist die Gesammtzahl der erforderlichen Torsionsgrade, um von dem einen zum an-

dern zu kommen, ein vortreffliches Maafs der Richtkraft des Gegenstandes. Ist der Krystall würfel- oder kugelförmig und zwischen eben-flächigen Polen aufgehängt, so bilden die Umschlagspunkte fast einen Winkel von 45° mit der Axiallinie, also gegeneinander fast einen Winkel von 90°. Ich habe diesen Winkel bei verschiedenen Gegenständen verschieden gefunden; allein, wenn die Lage der Pole u. s. w. dieselbe blieb, nicht bei einem selben Gegenstand, wie sehr auch die Kraft variiren mochte. Er war daher bei jedem Gegenstand in jeder Beobachtungsreihe, wo nur die Kraft variirte, experimentell zu ermitteln; denn da er in die Bewegung des Torsionszeigers eingeschlossen war, so hatte man ihn, als eine constante Gröfse, von dem beobachteten Resultat abzuziehen, wo denn der wahre Ausdruck für die zwischen beiden Umschlagspunkten ausgeübte Torsionskraft übrigblieb.

3368. Der angewandte Magnet war der grofse, den Hr. Logeman verfertigt und zur Ausstellung von 1851 eingesandt hatte. Er vermochte ein Gewicht von 430 Pfund zu tragen, und ist, glaube ich, von sehr constanter Kraft. Er ist, nebst der jetzt gebrauchten Torsionswaage, in den *Proceedings of the Royal Institution* beschrieben [1]). Die verschiebbaren Anker von quadratischem Querschnitt kehrten entweder ihre zugespitzten Enden oder ihre flache Seiten von 1,7 Quadratzoll gegen einander und zwischen dieselben stellte man die Gefäfse oder Tröge, welche die zu den Versuchen erforderlichen Flüssigkeiten oder Medien enthielten. Diese Gefäfse waren von verschiedener Gröfse und Art; allein die äufseren waren gewöhnlich von Kupfer mit flachen Seiten, damit die Anker dicht daran liegen konnten, und solchergestalt ihre Lage während eines Versuchs oder einer Reihe vergleichbarer Resultate bewahrten.

3369. Der Torsionsfaden, etwa 24,5 Zoll lang, war, entweder ein dünner Platindraht, von dem 28,5 Zoll einen Gran wogen, oder ein dünner Silberdraht oder ein Bündel von Coconfasern. Die letzteren waren bei feinen Versu-

1) 1853 Jan. 21. *Vol. I*, *p*. 230.

chen nützlich, konnten aber nur in beschränkten Fällen angewandt werden; denn ihre Torsionskraft ist unter der Einwirkung von Wasser-, Camphin- u. s. w. Dämpfen starken Veränderungen ausgesetzt. Alle diese Aufhänger sind mehr oder weniger Veränderungen im Nullpunkt unterworfen. (*All these suspenders are liable to more or less of set*), und zwar mit den Schwingungen, welchen man den Apparat aussetzt; allein durch Gleichmachung der Zeit, durch Achtsamkeit und besonders durch Abwechseln mit rechts- und linksgewendeten Beobachtungen (3366) läfst sich der Effect davon in grofsem Maafse beseitigen. Der Torsionsdraht endete unten in einem Haken aus einem flachen Stücke Kupferfolie, um einen anderen Haken aufzunehmen, der an dem zu untersuchenden Gegenstand befestigt ist.

3370. Der Krystall oder andere Gegenstand ward gehalten durch einen dünnen einmal umgeschlungenen Kupferdraht, der sich 5,7 Zoll aufwärts fortsetzte und in einem flachen Haken wie der eben beschriebene endigte. In dieser Weise konnten die Gegenstände an dem Torsionsfaden befestigt werden, ohne dafs eine lose oder ungewisse Bewegung am Befestigungspunkt möglich war. Jede Schlinge hatte einen horizontalen Arm, der nicht allein durch seine Lage die Lage des Krystalles oder Gegenstandes anzeigte, sondern auch, indem er durch zwei bewegliche Hemmstücke, vor einer horizontalen Scale, zurückgehalten ward, angab, wann der Krystall sich seinen Umschlagspunkten näherte, und den Krystall zu lenken erlaubte.

3371. Die Waage wurde in Glas eingeschlossen, um so viel als möglich Luftströme abzuhalten und am Entstehen zu hindern.

3372. Versuche über die Differential-Magnekrystallkraft von Körpern, die von verschiedenen Medien umgeben sind, erfordern die Untertauchung der Körper in diese Medien, und da letztere im specifischen Gewichte verschieden sind, so üben sie auf einem selben Krystall verschiedene Grade von Schwimmkraft aus, so wie auch dadurch ver-

schiedene Grade von Spannung auf den Torsionsdraht. Ein Turmalinkrystall z. B., welcher in Luft mit einem Gewicht von 40,4 Gran an dem Drahte hängt, würde in Wasser nur mit dem Gewicht von 27,3 Gran daran hängen, und in Phosphor sogar nur mit dem von 15,5 Gran. Da diese Veränderungen die Werthe der Torsionsgrade etwas abändern würden, so hängte ich an das untere Ende des Torsionsfadens (3369), d. h. 5,7 Zoll über dem Ort des Krystalls und der Magnetpole, compensirende Gewichte von reinem Kupfer.

3373. *Wismuthkrystall.* — Ein Stück gleichförmig krystallisirten Wismuths wurde zu einem achteckigen Prisma geformt, dessen Höhe 0,45 und dessen Durchmesser durchschnittlich etwa 0,28 Zoll betrug. Es wog 77 Gran. Bei lothrechter Aufhängung war seine Magnekrystallaxe horizontal und deshalb in dem Magnetfeld, welches sich zwischen den 1 Zoll von einander stehenden flachen Seiten der Anker befand. Der Torsionsfaden war in diesem Fall ein nur 5 Zoll langes Bündel von Coconfasern. Die Temperatur war 68° F. Vier Medien von verschiedener magnetischer Relation ergaben die Torsion zwischen den Umschlagspunkten folgendermaafsen:

Luft	2250°
Absoluter Alkohol	2269
Wasser	2230
Gesättigte Lösung von Eisenvitriol	2234

In einer andern Reihe von Versuchen wurde Kohlensäuregas mit Alkohol und Wasser verglichen und das Resultat war dasselbe.

3374. Wünschend auch ein stark diamagnetisches Mittel in diese Liste aufzunehmen, wandte ich Phosphor an; allein da die zum Schmelzen desselben erforderliche Temperatur die Magnetkraft des Wismuthkrystalls (3399) verändern konnte, so war es nöthig ihn mit Wasser bei gleicher Temperatur zu vergleichen. Diefs geschah bei der Temperatur 160° F. Die Resultate waren folgende: Tor-

sionskraft in Wasser 1945°, in geschmolzenem Phosphor 1950°, was demnach als gleich betrachtet werden kann.

3375. Die als umgebende Medien angewandten Flüssigkeiten befanden sich in dünnen Glasröhren innerhalb des Kupfertroges, gegen welchen die Magnetpole (3368) ruhten. Beim Gebrauche des Phosphors war viele Sorgfalt erforderlich. Derselbe war mit Wasser bedeckt, und wenn das Wismuth durch das Wasser hin in den Phosphor gebracht wurde, erlitt es vom Phosphor, obwohl von diesem nicht benäfst, eine schwache Einwirkung, in Folge welcher es sich mit einigen wenigen Bläschen bekleidete. Bei späteren Gelegenheiten zeigte derselbe Krystall dieses nicht. Auch mufste der Phosphor vollkommen gut und rein seyn. Es bilden sich in ihm, besonders an der Berührungsfläche mit dem Wasser, Fasern, welche sich an den Aufhängedraht setzen, die Schwingungen des eingetauchten Krystalls hemmen und unsicher machen. Die kleinste Portion von verbranntem Phosphor macht diese Fasern reichlich. Wenn sie erschienen, wurde frischer sauberer Phosphor angewandt.

3376. Aus diesen und aus anderen nicht beschriebenen Resultaten folgt, dafs die Differential-Magnekrystallkraft d. h. die Relation der Magnetkraft in verschiedenen Richtungen, bei einem Wismuthkrystall nicht verändert wird durch grofse Veränderungen im magnetischen Charakter des umgebenden Mediums, da sie in Phosphor, Alkohol, Wasser, Kohlensäuregas, Luft und Eisenvitriol, also in diamagnetischen und paramagnetischen Substanzen, gleich bleibt.

3377. *Turmalin.* — Als Paramagnekrystall und deshalb im Gegensatz zum Wismuth wurde ein schwarzer Turmalin von regelmäfsiger Form und nahe 0,37 Zoll Durchmesser gewählt. Es wurde ein 0,36 Zoll langes Stück mit flachen Enden abgeschnitten. Dasselbe wog 40,4 Gran und hatte ein specifisches Gewicht von 3,076. Aufgehängt zwischen den flachseitigen Polen, mit der Axe des Prismas horizontal, stellte sich diese Axe, vermöge der Differential-Magnekrystallkraft, stark in aequatoriale Richtung. Bei Anwen-

dung einer seidenen Suspension (3369) war die zum Umschlag erforderliche Torsionskraft folgende:

	Temperatur.	Torsionskraft.
In Luft	57°	2534
In Alkohol	56	2546
In Wasser	56	2541
In gesättigter Eisenvitriollösung	57	2632.

3378. Diese Resultate zeigen hinlänglich, dafs die Torsionskraft und deshalb die Differential-Magnekrystallkraft für gleiche Temperatur gleich war, wie auch der Charakter des umgebenden Mittels seyn mochte. Indefs, um gröfsere Sicherheit zu erhalten, wurde der feine silberne Torsionsdraht (3369) angewandt: er gab folgende Resultate:

	Temperatur.	Torsionskraft.
Wasser	65°	1082
Olivenöl	65	1085
Alkohol	65	1081
Luft	65	1070
Gesättigte Eisenvitriollösung	65	1081

Was hinreichend beweist, dafs ungeachtet der grofsen Verschiedenheit des Charakters der umgebenden Medien, die Magnekrystallkraft stets dieselbe blieb. Der Winkel zwischen den Umschlagspunkten betrug 90°, wurde indefs nicht von den beobachteten Resultaten abgezogen, da diese Berichtigung den Charakter derselben nicht verändert haben würde.

3379. Das natürliche *kohlensaure Eisenoxydul* ist sehr magnekrystallisch und als Ganzes stark paramagnetisch. Ein Rhomboëder desselben, mit der gröfseren Axe vertical, und mit der kleineren horizontal gestellt, wurde durch Abschleifen der Seiten zu einem rohen achteckigen Prisma geformt, dessen Höhe 0,6 Zoll und dessen Breite durchschnittlich 0,37 Zoll betrug; und es wog 47,5 Gran und hatte seine Magnekrystallaxe horizontal. Die Magnetkraft dieses Krystalls war so grofs, dafs, obwohl der feine silberne Torsionsdraht (3369) angewandt wurde, die Anker

in ihren vollen Abstand d. h. 4,7 Zoll von einander gebracht werden mufsten, ehe die Torsionskraft im Stande war, die *Einstellung* (*set*) des Krystalls zu bewältigen. Die Kraft des Magnets durch einen eisernen Querstab an den Seiten zu schwächen, schien mir nicht räthlich, da der Stab während der Versuche mehr oder weniger magnetisirt werden, und somit die Magnetkraft des Feldes einigermaafsen ungleich machen konnte. Als der Krystall successive bei 66° F. in verschiedenen Medien gebracht wurde, waren die Resultate folgende;

In Wasser	542 Torsion
In Luft	543 »
In gesätt. Eisenvitriollösung	542 »

Resultate, welche mit den früher erhaltenen vollkommen übereinstimmen.

3380. Das *rothe Eisencyankalium* ist ein prismatisches Salz, welches sich im Magnetfeld sehr stark einstellt, wenn die Axe des Prismas horizontal liegt und die durch die stumpfen ebenen Winkel gelegte Ebene vertical ist. Ein Krystall, dessen Länge beinahe der Breite gleich gemacht worden, und der deshalb wenig oder gar keine paramagnetische oder diamagnetische Einstellung zeigte (denn das Salz ist sehr schwach paramagnetisch in Luft) wurde in das Magnetfeld gebracht, umgeben erst von Luft, dann von Camphin. Die Torsionskraft betrug in Luft 314, in Camphin 316, Resultate, die mit den zuvor erhaltenen aufs innigste übereinstimmen.

3381. So sind also die früheren Schlüsse (2499 bis 2501) bestätigt. Es giebt, wie scheint, keinen experimentellen Unterschied in dem Verhältnifs der Kraft, die durch Wirkung der magnetischen Induction in verschiedenen Richtungen in einem Magnekrystall entwickelt wird, von welcher Natur das umgebende Medium auch seyn mag oder welche Unterschiede im paramagnetischen und diamagnetischen Charakter die angewandten Krystalle oder Medien auch darbieten mögen, da Krystalle von solcher Verschiedenheit wie Wismuth und Spatheisenstein oder Mittel von

solcher Verschiedenheit wie Phosphor und Eisenvitriollösung angewandt wurden.

3382. Theoretisch müssen jedoch kleine Unterschiede auftreten und, zufolge meiner Ansicht von den Kraftlinien, als wahren Repräsentanten der Magnetkraft, müssen sie von folgender Art seyn. Wenn ein Magnekrystall der Wirkung eines constanten Magnets ausgesetzt ist, während das Magnetfeld und der ganze Raum ringsum den Magnet von einem gemeinschaftlichen Medium wie Luft erfüllt sind und, wie in den beschriebenen Versuchen, ein kleiner Theil des Feldes ringsum den Krystall, von einem anderen Medium eingenommen wird, so mufs diefs Medium, sobald es ein besserer Kraftleiter d. h. paramagnetischer als das erstere Medium ist, mehr Kraft durch diesen Ort hin bedingen; dieser Kraftzuwachs würde derselbe seyn wie wenn ein stärkerer Magnet angewandt worden wäre, und so würde der Magnekrystall eine Veränderung zeigen, würde wirken wie wenn er stärker als zuvor afficirt wäre, und in zwei Richtungen eine gröfsere Differentialkraft äufsern. Wäre dagegen der Theil des Mediums ringsum den Krystall durch ein diamagnetischeres Medium, d. h. einen schlechten Leiter ersetzt, so würde in dieser Richtung weniger Kraft durchgehen und der Magnekrystall würde schwächer als zuvor erscheinen, sich mit geringerer Kraft einstellen. Selbst die Gestalt dieser partiellen Substitutionen würde von Einflufs seyn, je nachdem sie sich in axialer oder aequatorialer Richtung ausdehnten.

3383. Wenn aber das *ganze* Medium im Bereich der Magnetkräfte auf einmal verändert wird und nicht blofs der Theil ringsum den Magnekrystall im Magnetfeld, so wird die Anwendung eines paramagnetischeren oder besser leitenden Mittels den entgegengesetzten Effect ausüben und den Magnekrystall weniger afficirt erscheinen lassen. Denn die Durchlassung der Kraft würde überall mehr als durchhin denselben (verhältnifsmäfsig) vergröfsert seyn. Dagegen würde die Anwendung eines diamagnetischeren Mediums den umgekehrten Effect haben, und die überall mehr als

durchhin den Krystall verringerte Durchlassung der Kraft, würde bewirken, dafs der letztere in seiner besonderen Kraftäufserung verstärkt erschiene. Ich nehme an, dafs der Magnet in seiner Kraft unveränderlich sey, und dafs er deshalb in jedem Falle eine gleiche äufsere Kraft ausüben müfste, und aus Allem schliefse ich, diese Effecte würden so klein seyn, dafs sie nicht anders zu beobachten wären als durch den Gebrauch von Medien, die weit mehr von einander abwichen als die, welche wir gegenwärtig besitzen. Meinerseits fühle ich, selbst jetzt, dafs die Hypothese von magnetischen Flüssigkeiten nicht bestehen kann in Gegenwart vereinter paramagnetischer und diamagnetischer Phänomene, allein Betrachtungen wie die obigen mögen gute Dienste leisten, um Hypothesen an ihren rechten Ort zu setzen und auf ihren wahren Werth zurückzuführen.

3384. Die Fähigkeit eines Magnekrystalles im Magnetfelde ein Maximum vom Leitungszustand in gegebener Richtung anzunehmen, macht ihn in der Wirkung ähnlich einer permanent-magnetisirten Kugel, und deshalb wird er sich, wie diamagnetisch er auch sey und eine wie schwache magnekrystallische Beschaffenheit er auch habe, doch in einer bestimmten Richtung einstellen d. h. mit seiner Haupt-Magnekrystallaxe [1]) parallel der Magnetaxe des Feldes, selbst wenn er umgeben wäre von einem Medium, dessen Paramagnetismus dem des Eisens gleich wäre. Und hier wünsche ich einen Ausdruck zu berichtigen, welchen ich mir in einer früheren Reihe dieser Untersuchungen (3158) erlaubt habe, wo gesagt ist, dafs »eine gewöhnliche Magnetnadel keine Polarität zeigen könne in einem Felde von gleichmäfsiger Kraft«. Sie kann natürlich nicht neben einem Felde von gleicher Kraft existiren, denn sie selbst würde die Gleicheit der Kraft zerstören, wenn nicht das Medium um sie her Eisen wäre von so hoher paramagnetischer Kraft wie sie selbst; allein selbst in diesem Falle würde sie Polarität bei der Ablenkung zeigen, denn ihre Magnetaxe würde in

1) *Thomson on Magnecrystallic Axis, Philosoph Magaz.* 1851. *Vol. I, p.* 177.

Qualität entsprechen einer Haupt-Magnekrystallaxe und sie würde stets eine demgemäfse Richtung annehmen, d. h. sich axial im Magnetfelde stellen.

3385. Magnekrystalle können zur Messung der Magnetkraft gerade so angewandt werden wie Magnetnadeln, und von gewissen Gesichtspunkten aus sind sie gar genauer. Ein Magnekrystall ist in allen seinen Theilen von gleicher Beschaffenheit; er scheint unter derselben Inductionskraft genau denselben Zustand anzunehmen, wogegen die Kraft einer Magnetnadel sich unter der inductiven Wirkung leicht verändert, und die Rückkehr zu ihrem früheren Zustand bei Aufhörung dieser Wirkung unsicher ist. Er ist auch unabhängig vom umgebenden Mittel. Folglich kann er in gewissen Fällen durch den Betrag der zu seiner Ablenkung erforderlichen Torsion ein wahreres und sichereres Kraftmaafs liefern.

3386. Dafs Magnekrystalle in verschiedenen Richtungen mit verschiedenen Kraftgraden angezogen und abgestofsen werden, ist längst von mir (2841) und Anderen nachgewiesen worden. Da der Kraft-Unterschied bei Veränderung des umgebenden Mittels constant bleibt (3381), so folgt daraus die Möglichkeit, einen Magnekrystall und ein so bezügliches Medium zu finden, dafs die Anziehung und Abstofsung des Krystalls als Ganzes wechselseitige Gröfsen (*convertible terms*) werden, die von der Lage des Krystalls in den Kraftlinien abhängen. Ich war begierig, diefs experimentell zu prüfen, besonders für den Fall eines blofsen Raums oder eines Vacuums ringsum den Krystall; ich wählte deshalb gewisse Magnekrystalle, welche günstige Resultate versprachen.

3387. Der schon (3377) angewandte *Turmalinkrystall* erwies sich paramagnetisch, nicht blofs in Wasser und Luft, sondern auch in gesättigter Eisenvitriollösung; obwohl er, je nach seiner Lage, sehr auffallende Unterschiede im Grade der Anziehung in allen Medien zeigte, wurde er für jetzt bei Seite gelegt.

3388. *Rothes Cyaneisenkalium* wurde in Wasser und Camphin angezogen, im Eisenvitriol abgestofsen; es versprach demnach die gewünschten Resultate, wenn es vor der Wirkung der wäfsrigen Lösungen geschützt werden konnte [1]). Einige gute Krystalle wurden ausgewählt und so weit abgeschliffen, dafs ihre Länge wenig gröfser als ihre Dicke war; dann wurden die Ecken abgenommen bis jeder Krystall eine runde Masse geworden war, und hierauf hängte man sie an 6 Zoll lange Kupferdrähte (3370) so auf, dafs die Axe des Krystallprismas horizontal lag, und, im Magnetfelde, entweder axial oder aequatorial, nach Belieben. Nachdem Wachs geschmolzen und die Temperatur über seinen Schmelzpunkt gebracht worden, wurden die Krystalle darin untergetaucht und darin erhalten, bis sie über den Schmelzpunkt gekommen waren, dann herausgezogen und sorgfältig aufgehängt. Späterhin wurde ein Bad von theils flüssigem, theils festem Wachs gemacht, die kalten Krystalle schnell eingetaucht und herausgezogen; sie waren dann mit einer Kruste geronnenen Wachses überzogen, das nach wenigen Minuten eine compacte Hülle bildete. Nach einigen Stunden konnten sie in Wasser oder Eisenvitriollösung getaucht und zwei oder drei Tage darin gelassen werden, ohne dafs irgend eine Wirkung des Mediums auf sie stattgefunden hatte. Kein Firnifs konnte sie so gut schützen.

3389. Es wurde eine kleine Torsionswaage mit einem einzigen Coconfaden construirt. Das Ende des Arms, der den Krystall tragen sollte, war rechtwinklich umgebogen, so dafs der Krystall an ihm successiv in zwei untereinander winkelrechten Lagen aufgehängt werden konnte. Am anderen Arm wurde ein Gegengewicht angebracht, und

1) Gefirnifste Krystalle sind nicht geschützt; in Wasser gebracht löst sich das Salz durch jeden Theil des Ueberzugs; denn, da sie in Alkohol löslich sind, ist die bekleidende Substanz eine Mischung von Harz und dem Salz. In einer Eisenlösung löst sich diese Substanz in einer sehr interessanten Weise, sie mag ungeschützt oder unvollkommen bekleidet seyn.

die Waage mit einer Glasglocke bedeckt, um sie vor Luftströmen zu schützen. Der Krystall hing tiefer als der Rand der Glocke, innerhalb eines Gefäfses, welches an dem einen Pol eines grofsen Elektromagnets (2247) stand, und so konnte er umgeben werden mit jedem Medium, in welchen seine Wirkungen beobachtet werden sollten. Der Anker endete entweder in einem Kegel oder einer aufrechten Kante oder einer Fläche von 1,5 Quadratzoll. Der Kegel erwies sich am Besten, da der Krystall alsdann dem Pol bis auf die Glasdicke des Gefäfses genähert werden konnte.

3390. Es wurde bei 65° F. eine gesättigte Eisenvitriol-Lösung bereitet und, um eine Trübung auf Zusatz von Wasser zu verhüten, etwas Schwefelsäure hinzugesetzt. Die mehr oder weniger verdünnte Lösung wurde in das Glasgefäfs gegossen, und, wenn sie zur Ruhe gekommen, der Krystall an die Waage gebracht und dem Pole nahe ajustirt; dann wurde der Magnet durch eine Volta'sche Batterie erregt und der Effect beobachtet. Lag die Axe des Prismas in der magnetischen Axe, so wurde der Krystall abgestofsen in allen Lösungen, die concentrirter waren als eine, welche etwa 11 Volume von der gesättigten Lösung und 6 Volume Wasser enthielt. In schwächeren Lösungen wurde er angezogen. Die Kraft der Anziehung und Abstofsung veränderte sich natürlich mit den Veränderungen des Mediums. Lag die Krystallaxe aequatorial d. h. coïncidirte die Haupt-Magnekrystallaxe mit der Magnetaxe des Feldes, so wurde der Krystall abgestofsen in allen Lösungen stärker als eine, welche aus 18 Volume der gesättigten Lösung und 6 Volumen Wasser bestand. Folglich gab es eine Reihe von Medien, von dem aus zwei bis zu dem aus drei Volumen der gesättigten Lösung zu einem Volum Wasser, innerhalb welcher der Krystall in der einen Richtung angezogen und in der anderen abgestofsen ward, und, wie vorauszusehen, ein Gemisch von 14 oder 15 Volume der Lösung und 6 Volume Wasser, bildete ein Medium, in welchem Anziehung

und Abstofsung beinahe einander gleich waren. Es war sehr leicht in jedem dieser Media eine Lage für den Krystall zu finden (durch Drehung desselben um seine lothrechte Axe) in welcher er weder angezogen noch abgestofsen ward. Ein zweiter und ein dritter Krystall, ebenso auf die Waage gebracht, gaben genau dieselben Resultate.

3391. Das *rothe Cyaneisenkalium* ist ein so paramagnetischer Krystall, dafs er in allen Lagen im Raum angezogen wird. Ich wandte mich daher zum *Kalkspath*, welcher, obwohl diamagnetisch in Luft, es nicht nothwendig im Raume ist, weil die Luft, wegen ihres Sauerstoffs, ein diamagnetischer Körper ist (2791). Da ich eine Kalkspathkugel besitze, die mir Prof. W. Thomson gegeben hat, so versuchte ich sie erst in Wasser und fand, dafs, die optische Axe mochte aequatorial oder axial in Bezug auf das Magnetfeld gestellt seyn, die Kugel angezogen wurde, obwohl im ersteren Falle mehr als in dem letzteren. Folglich ist der Körper weniger diamagnetisch als Wasser und nähert sich so einem Vacuum. Um ihn mit einem Vacuum zu vergleichen, wandte ich Kohlensäure als Medium an [1]), fand aber, dafs er in beiden Lagen abgestofsen wurde. Folglich kann seine Differential-Weite (*differential-range*) als Magnekrystall nicht die im blofsen Raum ausgeübte Magnetkraft einschliefsen.

3392. In Alkohol wird die Kugel in allen Lagen abgestofsen; daher würde es leicht seyn, durch Zusatz von Alkohol oder etwas Eisenvitriol-Lösung eine Flüssigkeit zu erhalten, die an Kraft zwischen den Kräften der Kugel in ihren beiden Lagen stände.

3393. Allein wiewohl reiner Kalkspath keinen Raum einschliefst (*will not include space*), so ist es doch wahrscheinlich, dafs man durch Versuche einige Krystalle finden werde, die es thun. Ich besitze verschiedene Exemplare von Kalkspath, welche kleine Antheile von Eisen enthalten; sie sind magnekrystallinisch und stellen sich im

1) *Royal Institution proceedings* 21. *Jan.* 1853 *p.* 233 oder *Experimental researches* 8°. *Vol. III. p.* 502.

Magnetfelde mit der optischen Axe axial, wie schon Tyndall und Knoblauch beschrieben[1]). Als Ganzes werden sie, sie mögen von Luft oder Kohlensäure umgeben seyn, in jeder Lage angezogen (doch stärker in letzterer als in ersterer), und, wenn sie sich frei drehen können, stellen sie sich axial mit der optischen Axe, selbst in Eisenlösungen. Es scheint indefs kein Grund vorhanden zu seyn, weshalb es nicht zwischen diesen und der Kugel intermediäre Kalkspäthe geben sollte, so wenig zu bezweifeln steht, dafs sie, wären sie krystallisirt, magnekrystallisch seyn würden. Die ferneren Eingebungen der Hypothese (*suggestions of hypothesis*) sind indefs nicht sehr klar, insofern wir ohne anderweitige Versuche nicht ganz sicher sind, ob wir solche Körper magnetisch für einfache Körper nehmen dürfen oder ob die optische Axe sich immer axial oder aequatorial stellen werde, je nachdem der Körper in Bezug auf den Raum paramagnetisch oder diamagnetisch ist, oder ob der Körper ganz aus der Liste der Magnekrystalle verschwinden werde. Denn gesetzt ein solcher Körper coïncidirte in seinen allgemeinen magnetischen Zustand (im gepülverten oder amorphen) mit Kohlensäure oder dem Raum, wäre im krystallisirten Zustand magnekrystallisch, und stellte sich, zu einer Kugel geformt, gemäfs den oben (3381) gegebenen Resultaten, in dieselbe Richtung und mit demselben Kraftgrade, er möchte von Wasser, von Kohlensäure, oder von Eisenlösung umgeben seyn, — welche Richtung würde die optische Axe einer solchen Kugel annehmen? Sie kann die des reinen Kalkspaths und auch die der kleinen eisenhaltigen Kalkrhomboëder nicht annehmen, denn diese sind im Magnetfelde rechtwinklich auf einander, und eben so wenig sieht man einen Grund, weshalb sie die eine mehr als die andere annehmen sollte. Gern würde ich glauben, dafs aus der Erforschung dieses Gegenstandes werthvolle Betrachtungen rücksichtlich des wahren Nullpunkts der Magnetkraft hervorgehen; allein die vorstehenden Resultate mit verschiedenen Medien lassen

1) *Phil. Magazine* 1850, *Vol. XXXVI, p.* 178. (Ann. Bd. 79, S. 233 und Bd. 81, S. 481. *P.*)

mich fürchten, dafs sich der Gegenstand bei genauer experimenteller Untersuchung, in Etwas von geringerer Wichtigkeit auflösen werde. Etwas weiter wird dieser Gegenstand in Bezug auf Temperatur geführt (3416); denn wenn wir einen wahren Nullpunkt als unabhängig von der Temperatur betrachten, so kann *eine* Temperatur so gut als eine andere für denselben genommen werden; und man wird sehen, dafs wir in der gemischten Substanz, welcher der eisenhaltige Kalkspath darbietet, einen Körper haben, der bei gegebener Temperatur in Kohlensäure als nicht-magnekrystallisch erscheint, während er in höheren Temperaturen magnekrystallisch ist wie kohlensaurer Kalk, und in niederen wie kohlensaures Eisenoxydul.

(Schlufs im nächsten Heft.)

VII. *Ueber die Wärme-Entwickelung bei Molecular-Veränderungen des Schwefels und des Quecksilberjodids; von Rud. Weber.*

Regnault bemerkte bei seinen Untersuchungen über die specifische Wärme einfacher Körper ein eigenthümliches Verhalten des Schwefels [1]). Er beabsichtigte die specifische Wärme des weichen γ Schwefels zu bestimmen und brachte denselben zum Zwecke der Erwärmung in ein Luftbad, dessen Temperatur 100° nahe lag. Als sich der Schwefel bis etwa 93° erwärmt hatte, stieg das ihn berührende Thermometer in kurzer Zeit auf 110°, sank dann allmählich wieder bis zur Temperatur des Luftbades; während dieses Vorganges hatte sich der weiche γ Schwefel in gewöhnlichen harten gelben Schwefel verwandelt. Bei 93° verändert sich demnach der weiche Schwefel in kurzer Zeit unter Wärme-Entwickelung in gewöhnlichen Schwefel; bei ge-

1) *Ann. Chim. Phys. III. serie, T. I. p.* 206.

wöhnlicher Temperatur erhärtet der weiche Schwefel erst in längerer Zeit.

Diese Versuche, welche Regnault mit dem weichen γ Schwefel angestellt hat, habe ich mit dem nach längerer Zeit erhärteten γ Schwefel wiederholt, und auch bei diesem noch eine geringe Erwärmung gefunden.

In einem weiten Reagenzglase, in dem sich gleichzeitig ein Thermometer befand, wurde der nach längerer Zeit völlig erhärtete γ Schwefel (durch Ausgiefsen des bis 250° erhitzten Schwefels in Wasser erhalten) durch Dämpfe von kochendem Wasser erwärmt. Die hier eintretende spontane Erwärmung betrug etwa 1 bis 2°, während bei Anwendung eines gleichen Gewichts weichen γ Schwefels eine Erwärmung von 7,5° stattfand. Der Schwefel verändert während der Erwärmung seine Farbe in eine mehr bräunlich gelbe, hat nach dem Erkalten einen krystallinischen Bruch und ist jetzt völlig in Schwefelkohlenstoff löslich, während derselbe erhärtete Schwefel vor dieser Behandlung einen glasigen Bruch zeigt und sich nur theilweise in Schwefelkohlenstoff auflöst.

Der zu diesen Versuchen benutzte erhärtete Schwefel war durch 4 Wochen langes Aufbewahren des weichen γ Schwefels erhalten worden. Nach den Versuchen von Deville [1]) scheint indefs der erhärtete Schwefel nach sehr langer Zeit eine fernere Veränderung zu erleiden, er fand den Gehalt an in Schwefelkohlenstoff unlöslichem Schwefel bedeutend geringer als in dem frisch bereiteten; das Verhalten eines solchen älteren Schwefels zu prüfen hatte ich bis jetzt nicht Gelegenheit.

Bekanntlich enthält aller rasch abgekühlter Schwefel einen gröfseren oder geringeren Theil an in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel, welcher beim Erwärmen im Wasserbade in löslichen krystallinischen Schwefel verwandelt wird; vielleicht ist die Wärme-Entwickelung, welche stattfindet, wenn unlöslicher Schwefel in den auflöslichen

1) *Ann. Phys. Chim. III. serie, T.* 47, *p.* 97.

Zustand zurückkehrt, die Ursache der hier auftretenden geringen Temperatur-Erhöhung.

Nach den jetzigen Untersuchungen über die allotropischen Zustände des Schwefels bezeichnet man als unlöslichen Schwefel den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheil des weichen γ Schwefels oder des erhärteten Schwefels, ferner den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Antheil der Schwefelblumen. Der von Hrn. Prof. Magnus[1]) beschriebene krümlige Schwefel ist ebenfalls in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Der unlösliche Schwefel, welcher durch Digestion des weichen oder erhärteten γ Schwefels mit Schwefelkohlenstoff erhalten wird, bildet eine leicht zerreibliche Masse von der Gestalt des abgekühlten Schwefels, der unlösliche Rückstand der Schwefelblumen ist ein zartes, leichtes, amorphes Pulver.

Wird der aus dem weichen γ Schwefel oder dem erhärteten Schwefel erhaltene unlösliche im Wasserbade bis 100° erwärmt, so sintert er zu einer compacten nach dem Erkalten krystallinischen Masse zusammen, welcher jetzt in Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist.

Diefs Verhalten des unlöslichen Schwefels hatte ich öfter Gelegenheit im Laboratorium des Hrn. Prof. Magnus, welcher dasselbe näher beschreibt (Pogg. Annalen Bd. 92, S. 308), zu sehen, ich vermuthete, dafs die theilweise Schmelzung einer Wärme-Entwickelung zuzuschreiben sey, welche den Uebergang des unlöslichen Schwefels in den löslichen begleitet. Der Versuch bestätigte die Vermuthung; ich setzte den durch Ausziehen des abgekühlten Schwefels mit Schwefelkohlenstoff erhaltenen Rückstand in einem Reagenzglase, in dem sich ein Thermometer befand, den Wasserdämpfen aus. Nach etwa 20 Minuten war die Temperatur im Glase auf 100° gestiegen, sie erhob sich während 12 bis 15 Minuten auf 104 bis 106°, blieb kurze Zeit stationär und sank dann allmählich auf die Temperatur der umgebenden Dämpfe zurück.

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 145.

Das Schwefelpulver war stark zusammengesintert, bildete öfter eine compacte Masse und war in Schwefelkohlenstoff auflöslich. Das starke Zusammensintern tritt jedoch nur ein, wenn der gekühlte Schwefel öfter mit Schwefelkohlenstoff digerirt worden, so dafs der Rückstand nur aus unlöslichem Schwefel besteht.

Bei dem durch Ausziehen der Schwefelblumen erhaltenen feinpulvrigen Rückstande konnte jedoch eine Erwärmung am Thermometer nicht mit Sicherheit beobachtet werden; dieser Schwefel wird zwar während längerer Zeit der Temperatur von 100° ausgesetzt ebenfalls löslich und krystallinisch, doch ist eine bedeutend länger andauernde Erhitzung nöthig, um die Umwandlung zu bewirken, deshalb wohl ist die hier entwickelte Wärme nicht leicht bemerkbar, auch findet kein Zusammensintern des Pulvers statt. Der unlösliche krümlige Schwefel zeigt bei gleicher Behandlung eine lebhafte Wärme-Entwickelung.[1])

Die hier besprochenen Versuche hatten nicht den Zweck ein genaues Maafs der entwickelten Wärme zu liefern; es sollte durch dieselben nur gezeigt werden, dafs bei der hier stattfindenden Molecularbewegung des Schwefels eine spontane Erwärmung eintritt, eine Erscheinung, welche bekanntlich der Schwefel beim Wechsel seiner allotropischen Zustände öfter zeigt. So erfolgt unter Wärme-Entwickelung der Uebergang des 2+1 gliedrigen prismatischen Schwefels in zweigliedrigen rhombenoctaëdrischen. Die durch Schmelzen von Schwefel erhaltenen und isolirten prismatischen Krystalle gehen, sich selbst überlassen, langsam in ein Aggregat von Krystallen der anderen Form über.

1) Nach Fritzsche (Pogg. Ann. Bd. 42) scheiden Säuren aus dem unterschwefligsauren Natron Schwefel in weichem Zustande ab. Auch dieser schmilzt im Dampfbade, erhöht seine Temperatur um mehrere Grade über die des Bades, erstarrt dann zu gelbem Schwefel. Der unlösliche Schwefel, welchen er mit CS_2 behandelt hinterläfst und der aus dem Auszuge in reichlicher Menge sich abscheidende unlösliche krümlige Schwefel sintert stark bei 100° zusammen. Dieser weiche Schwefel verhält sich demnach dem γ Schwefel ähnlich.

Die interessanten Versuche des Hrn. Geheim-Rath Mitscherlich [1]) haben gelehrt, dafs diese Umwandlung in kurzer Zeit erfolgt durch Berührung der Krystalle mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder durch Zerdrücken derselben; dieser Umstand gestattet eine genaue Messung der hierbei entwickelten Wärme. Dieselbe vermogte die angewandte Menge des Schwefels um 12,1° zu erwärmen.

Nach den Versuchen von Frankenheim und Deville [2]) findet ein unregelmäfsiges Erkalten des bis 300° erhitzten Schwefels statt.

Bei der Temperatur des zähflüssigsten Zustandes des Schwefels bleibt das Thermometer einige Zeit fast constant, welches auf Abgaben von latenter Wärme in diesem Zustande schliefsen läfst.

Aehnlich dem Schwefel zeigt das Quecksilberjodid bei einer Molecular-Veränderung eine spontane Erwärmung.

Das Quecksilberjodid ist bekanntlich dimorph; aus Auflösungen erhält man es in viergliedrigen schön rothen Krystallen; durch Sublimation entstehen zweigliedrige Tafeln von gelber Farbe (vergl. Mitscherlich, Pogg. Annalen Bd. 28, S. 117). Diese gelben Krystalle röthen sich nach kurzer Zeit von selbst, Berührung oder geringe andere Veranlassungen beschleunigen die Röthung sehr.

Bei dem Uebergange des Quecksilberjodids aus dem gelben in den rothen Zustand findet eine bemerkbare Erwärmung statt; der Versuch läfst sich leicht auf folgende Weise anstellen.

Das rothe durch Fällen von Sublimat mit Jodkalium erhaltene (officinelle) Pulver wird in einem Reagenzglase über einer kleinen Flamme vorsichtig unter stetem Drehen des Glases erwärmt. Das rothe Pulver färbt sich bald gelb. Bei gehöriger Vorsicht kann man es leicht erreichen,

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 328.

2) *Ann. Chim. Phys. III. serie*, *T.* 47, *p.* 95. Erdmann's Journal Bd. 16. S. 5.

dafs das Pulver nicht an die Wände des Glases anschmilzt, sich nicht zusammenballt, was für das Gelingen des Versuchs wesentlich ist.

Das gelbe Pulver wird noch heifs in einem grofsen Agatmörser geschüttet; es erhält sich dann, wenn es nicht berührt worden, mehrere Stunden lang rein gelb, später tritt eine geringe Röthung an der Oberfläche ein. Hat nach 2 bis 3 Stunden das Pulver sicher die Temperatur des Zimmers angenommen, so wird es in ein kurzes Reagenzglas um das cylindrische Gefäfs eines Thermometers leicht eingeschüttet; das Glas ist zur Vermeidung äufserer Einflüsse mit einem zweiten umgeben. Nach 10 Minuten wird das Thermometer abgelesen, das gelbe Pulver dann mit einem dicken Platindraht umgerührt und etwas zusammengedrückt, hierdurch tritt sehr bald die Röthung durch die ganze Masse des Pulvers ein, die Temperatur steigt dabei und erreicht in einigen Minuten das Maximum.

Bei Anwendung von 1 Loth Quecksilberjodid habe ich eine Temperatur-Erhöhung von 3 bis 3°,5 beobachtet.

Für das Gelingen des Versuchs ist unerläfslich, dafs beim Erwärmen des Quecksilberjods, welches die Umwandlung in die gelbe Modification bewirkt, dasselbe nicht schmilzt, die geschmolzenen Partien gehen nämlich beim Erkalten äufserst leicht in die rothe Modification über, es ist unmöglich sie ohne Veränderung bis zur Temperatur des Zimmers abzukühlen. Durch besondere Versuche mit dem rothen Pulver habe ich mich überzeugt, dafs die durch das Umrühren und Drücken mit dem Platinstäbchen veranlafste Temperatur-Erhöhung so gering ist, dafs sie nicht hier in Anschlag zu bringen ist.

Bei manchen anderen Körpern hat eine Aenderung im Molecularzustande eine Erwärmung zur Folge; so bemerkte Hittorf[1]), dafs das amorphe Selen bis etwa 180° erhitzt eine spontane Erwärmung um 40 bis 50° zeigt und krystallinisch wird. In neuester Zeit hat Regnault[2]) diese

1) Pogg. Ann. Bd. 84, S. 214.

2) *Ann. Chim. Phys. III. serie, T.* 46, *p.* 281.

Erscheinung zum Gegenstande einer ausführlichen Untersuchung gemacht und die Wärme, welche das Selen entbindet, bestimmt, dieselbe vermag nach Regnault das Selen um 200° zu erwärmen.

Nach Graham [1]) geht der geschmolzene Zucker (Candiszucker) auf 38° erwärmt und schnell in Fäden gezogen in den krystallinischen Zustand über, wobei die Temperatur von 38° auf 80° steigt.

Einige Substanzen wie Eisenoxyd, Chromoxyd, antimonsaure Salze, der Gadonilit etc. zeigen beim gelinden Erhitzen eine Lichterscheinung und haben sich dann in mancher Beziehung verändert, sie sind dichter und von Säuren schwerer angreifbar geworden. Bei dem hier eintretenden Verglimmen ist jedoch nach H. Rose [2]) eine Wärme-Entwickelung in manchen Fällen nicht wahrzunehmen.

VIII. *Ueber den Zoisit und seine Beziehung zum Epidot; von C. Rammelsberg.*

Der Namen *Zoisit* erhielt ein auf der Saualpe in Kärnthen vorkommendes Mineral, welches Karsten beschrieb und Klaproth untersuchte. Später fand es sich auch am Fichtelgebirge u. a. O. Haüy vereinigte es mit dem *Epidot*, dem früheren glasigen Strahlstein oder Werner's *Pistacit*, und die meisten Mineralogen betrachten seitdem Zoisit, Pistacit und Manganepidot als Abänderungen des Epidots.

Bereits vor längerer Zeit machte jedoch Steffens darauf aufmerksam [3]), dafs der Zoisit sich vom Epidot durch Farbe, Glanz und Spaltbarkeit unterscheide, und neuerlich

1) Lehrbuch Bd. 1, S. 50.

2) Pogg. Ann. Bd. 52, S. 589.

3) Dessen Oryktognosie, Bd. 1, S. 74.

hat Brooke zu finden geglaubt, dafs beide Mineralien in der Krystallform und Spaltbarkeit ganz verschieden seyen, daher getrennt werden müssen [1]).

Zoisitkrystalle sind äufserst selten, doch findet man bisweilen einzelne Flächen an den Individuen gröfserer stängliger Aggregate. Nach Miller, welcher Brooke's Beobachtungen mitgetheilt hat, ist das Krystallsystem beider Mineralien allerdings dasselbe, nämlich das zwei- und eingliedrige. Allein während der Epidot in unsymmetrischen Prismen mit gerader Endfläche und symmetrischen Zuschärfungsflächenpaaren erscheint (in einem gewendeten zwei- und eingliedrigen System, nach dem Ausdruck von Weifs) beobachtet man beim Zoisit gewöhnlich ein *symmetrisches* sechsseitiges Prisma d. h. ein rhombisches Prisma mit *gerader* Abstumpfung der scharfen Kanten. Der stumpfe Winkel dieses Prismas ist nach Brooke = 116° 16', und die Neigung der Prismenflächen gegen jene Abstumpfung = 121° 52'. An der Varietät des Zoisits aus dem Fuscher Thal im Pinzgau habe ich den einen Winkel $115\frac{3}{4}°$ — 116°, den anderen = 122° gefunden. Miller führt in derselben Zone noch das zweifach stumpfere Prisma (*k*) mit einem Winkel von 145° 48' an, welches die stumpfen Kanten des anderen zuschärft.

Sind schon diese Flächen selten zu beobachten, meist nur durch stumpfe Streifung angedeutet, so fehlen Endflächen fast immer. Miller führt jedoch zwei Zuschärfungspaare mit schieflaufender Kante *w* und *z* an, so wie die Neigung des stumpferen *w* gegen das Prisma *k* = 123° 30'.

Der Epidot hat bekanntlich *zwei* Hauptspaltungsflächen (*M* und *T*), welche einen Winkel von $114\frac{1}{2}°$ bilden, und in der Zone des unsymmetrischen Prismas liegen. Der Zoisit hingegen zeigt nur eine deutliche Spaltungsrichtung, welche der Abstumpfung der scharfen Kanten der beiden Prismen parallel geht.

1) *Phillips Mineralogy, new edition by Brooke and Miller p.* 306.

Miller findet die Formen und Structurverhältnisse des Zoisits mit denen des *Euklases* so übereinstimmend, dafs er beide Mineralien für isomorph hält.

Dennoch möchten einige Bedenken gegen die krystallographische Trennung von Epidot und Zoisit anzuführen seyn.

Ein symmetrisches sechsseitiges Prisma läfst sich beim Epidot nur in der Horizontalzone erwarten, und hier liegen Haüy's Flächen *o* (denen Weifs den Ausdruck $\frac{1}{3}a' : \frac{1}{3}b : c$ gegeben hat), welche mit der ersten Spaltungsfläche *M* Winkel von 121° 23' (Haüy) bilden. Ein Flächenpaar *c* neigt sich dann über *P* (der geraden Endfläche des unsymmetrischen Epidotprimas) unter 117° 14' gegen einander. Beide Winkel sind von denen des Zoisits (122° und 116°) nicht sehr weit entfernt.

Es könnte nun wohl seyn, dafs beim Zoisit hauptsächlich die Horizontalzone, beim Epidot dagegen die Verticalzone entwickelt wäre.

Auch die Spaltbarkeit ist einer Vereinigung beider nicht entgegen, denn die Spaltungsfläche des Zoisits wäre dann *M* des Epidots, und der Unterschied bestände darin, dafs die zweite Richtung *T* bei dem Zoisit nicht deutlich ist.

Solche Verschiedenheiten trifft man indessen mehrfach, wie z. B. bei den Gliedern der Augitgruppe an.

Aufser Stande, die Zweifel zu lösen, welche dieser Gegenstand darbietet, hielt ich es für zweckmäfsig, zu prüfen, ob die chemische Natur eine Trennung beider Mineralien bedinge.

Klaproth's Analysen zufolge haben Zoisit und Epidot gleiche Bestandtheile: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd und Kalk. Diese so wie die späteren Versuche von Bucholz, Geffken u. A. ergaben, dafs der Zoisit um ein Weniges reicher an Kieselsäure ist, aber mehr Thonerde als der Epidot, dagegen nur einige Procent Eisenoxyd enthält. Ihr allgemeines Verhalten zeigt sonst grofse Aehnlichkeit. Beide werden von Säuren wenig angegriffen; wenn sie aber hinreichend lange und stark geglüht werden,

werden sie leicht zersetzt, und liefern eine vollkommene Gallerte.

Die bisherigen Zoisitanalysen lehren folgende Uebersicht kennen:

1. **Zoisit von der Saualpe.**

a) grünlichgrauer krystallisirter; spec. Gewicht = 3,315. Von Quarz, Augit, Granat und Cyanit begleitet. Klaproth.

b) gelblichbrauner krystallisirter; spec. Gewicht = 3,265. Mit Quarz verwachsen. Klaproth.

c) mürber röthlichweifser (vom Radelgraben). Klaproth.

d) Thomson's Analyse.

e) Analyse von Kulesza, unter Schrötter's Leitung neuerlich angestellt [1]).

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*
Kieselsäure	45	47,5	44	39,30	44,00
Thonerde	29	29,5	32	29,49	30,97
Eisenoxyd	3	4,5	2,5	7,20	4,92
Kalkerde	21	17,5	20	22,95	17,77
Zirkonerde	—	—	—	—	2,00
Glühverlust	—	0,75	—	1,36	—
	98	99,75	98,5	100,30	99,60.

Die Analyse *e* ist ganz unrichtig. Schrötter nimmt an, die Zirkonerde sey ein Bestandtheil dieses Zoisits, obgleich Zirkon in ihm eingewachsen vorkommt, weil sie sich beim Behandeln des Minerals mit Schwefelsäure auflöst, der Zirkon aber dadurch nicht zersetzt werde. Allein diefs ist nicht der Fall, denn der geschlämmte Zirkon wird von concentrirter Schwefelsäure nicht unbedeutend angegriffen.

1) Sitzungsbericht der Wiener Akademie der Wissenschaften. — Auch Journal für praktische Chemie Bd. 64, S. 316.

2. Zoisit vom Fichtelgebirge (Gefrees).

	a.	b.
Kieselsäure	40,25	40,03
Thonerde	30,25	29,83
Eisenoxyd	4,50	4,24
Manganoxydul	—	7,55
Kalkerde	22,50	18,85
Glühverlust	2,00	—
	99,50	100,50

3. Zoisit (?) von Falltigl in Tyrol.

	Geffken. a.	Hermann. b.
Kohlensäure	—	1,13
Kieselsäure	40,74	40,95
Thonerde	28,94	30,34
Eisenoxyd	5,19	—
Eisenoxydul	—	4,96
Manganoxydul	1,78	—
Kalkerde	20,52	21,56
Talkerde	4,75	—
Glühverlust	—	0,56
	101,92	99,50

4. Zoisit von Sterzing, Tyrol.

Früher für Mejonit gehalten, von Weifs zum Epidot gestellt.

	Stromeyer. a.	Richter[1]). b.
Kieselsäure	39,91	40,57
Thonerde	31,97	32,67
Eisenoxyd	2,44	5,11
Manganoxydul	0,17	—
Kalkerde	23,85	20,82
Natron, Kali	0,89	—
Wasser	0,95	1,22
	100,18	101,39

1) Haidinger, Berichte über die Mittheilungen von Freunden der Naturwissenschaft Bd. 3, S. 114.

Ich habe nun die mir zugänglichen Varietäten von neuem untersucht. Sie wurden mir durch die Güte der HH. G. Rose (aus dem K. Mineralienkabinet) und Krantz, so wie des verstorbenen Partsch zu Theil.

Das specifische Gewicht ist möglichst genau bestimmt.

Von jeder Abänderung wurden im Allgemeinen wenigstens zwei Analysen gemacht. Eine Probe wurde nämlich durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen, eine andere aber nach vorgängigem Glühen durch Chlorwasserstoffsäure zerlegt.

Beim Glühen erleidet jeder Zoisit einen Gewichtsverlust, welcher schon über der Lampe in mäfsiger Hitze eintritt, und bei Anwendung eines kleinen Gasgebläses in wenigen Minuten constant erhalten wird. Dabei werden die Bruchstücke des Minerals undurchsichtig, rissig, bräunlich von Farbe; doch bemerkt man selbst bei Anwendung von feinem Pulver weder Schmelzen noch Sintern.

Der Gewichtsverlust durch Glühen beträgt bei den Zoisiten 2 bis $3\frac{2}{3}$ Proc. Je durchscheinender und härter die Abänderung, um so geringer ist er. Diejenigen Zoisite, bei welchen er 3 Proc. und mehr ausmacht, d. h. die Varietäten aus dem Fusch- und dem Meiggerthal, sind weicher, weniger durchscheinend als die übrigen, und deuten durch ihr Ansehen auf eine nicht mehr ganz frische Beschaffenheit der Substanz, von deren Spaltungsflächen sich dann dünne glimmerähnliche Blättchen ablösen lassen.

Um die Natur der flüchtigen Stoffe zu ermitteln, wurde das grobgepülverte und gut getrocknete Mineral auf einem Platinblech in eine 2 Fufs lange Platinröhre gebracht, welche durch eine Gaslampe, wie sie für die Elementaranalyse dient, in einem Theil ihrer Länge zum starken Glühen erhitzt werden konnte. Es wurde dabei trockne und Kohlensäure freie atmosphärische Luft hindurchgeleitet, welche sodann ein gewogenes Chlorcalciumrohr, hierauf aber Barytwasser passirte.

In dem Chlorcalciumrohr verdichtete sich neutral reagirendes Wasser, und eine Spur kohlensauren Baryts schlug

sich nieder. Die Menge des Wassers entsprach nicht ganz, doch annähernd, dem Gewichtsverlust des Minerals.

Nimmt man nun, was wohl geschehen darf, den Gewichtsverlust als Wasser, so entseht die Frage, ob dasselbe dem Zoisit ursprünglich angehöre, und ob er jetzt als ein Hydrosilikat zu betrachten sey.

Allein der Wassergehalt ist nicht in allen Abänderungen gleich grofs, in den nicht ganz frischen am gröfsten; er dürfte mithin von einem Angriff kohlensauren Wassers auf diefs ursprünglich wasserfreie Mineral herrühren.

Im Nachfolgenden ist *a* die Analyse mit kohlensaurem Natron, *b* dieselbe auf wasserfreie Substanz berechnet, *c* die Analyse des geglühten Zoisits mit Chlorwasserstoffsäure, und *d* das Mittel aus *b* und *c*.

I. Zoisit von der Saualpe.
Spec. Gew. = 3,353.

Die Begleiter an den benutzten Handstücken waren Quarz und Granat.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Kieselsäure	40,08	41,15	41,87	41,51
Thonerde	28,70	29,47	28,32	28,90
Eisenoxyd	3,50	3,60	4,37	3,98
Kalkerde	24,27	24,92	24,64	24,78
Talkerde	0,84	0,86	0,30	0,58
Glühverlust	2,09	100	99,50	99,75
	98,48			

II. Zoisit vom Fichtelgebirge.
Spec. Gew. = 3,361.

Eine sehr bekannte Abänderung.

	a.	*b.*	*c*[1]).	*d.*
Kieselsäure	40,21	41,07	41,30	41,18
Thonerde	29,00	29,62	31,19	30,40
Eisenoxyd	2,51	2,56	3,10	2,83
Kalkerde	24,31	24,82	24,93	24,87
Talkerde	0,26	0,27	0,23	0,25
Glühverlust	2,08	98,34	100,75	99,53
	98,37			

1) Mittel zweier Analysen.

III. Zoisit von Goshen, Massachusets.

Spec. Gew. = 3,341 (geglüht = 2,726).

Dem vorigen sehr ähnlich, etwas dunkler gefärbt.

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure	40,00	40,92	41,04	40,98
Thonerde	30,16	30,86	31,91	31,38
Eisenoxyd	2,05	2,10	2,92	2,51
Kalkerde	23,54	24,08	24,85	24,46
Talkerde	0,82	0,84	0,15	0,50
Glühverlust	2,25	98,80	100,87	99,83
	98,82			

IV. Zoisit von Sterzing, Tyrol.

Spec. Gew. = 3,352.

Körnig krystallinische Massen von fast weifser Farbe. Glühverlust = 2,04 Proc. Wurde nur im geglühten Zustande untersucht.

Kieselsäure	40,82
Thonerde	30,97
Eisenoxyd	2,11
Kalkerde	24,65
Talkerde	0,24
	98,79.

V. Zoisit aus dem Thal Fusch, Pinzgau.

Spec. Gew. = 3,251.

Dünnstängliche Massen, in Quarz eingewachsen, gelblichgrau, sehr zerbrechlich, weicher als die früheren, hie und da, besonders auf den Spaltungsflächen, mit weifsen glimmerähnlichen Schuppen bedeckt.

	a.	b.	c.	d.
Kieselsäure	41,44	43,02	44,02	43,52
Thonerde	27,15	28,19	30,86 (Thonerde und Eisenoxyd)	28,19
Eisenoxyd	2,94	3,05		3,05
Kalkerde	22,81	23,68	23,51	23,60
Talkerde	1,23	1,28	1,24	1,26
Glühverlust	3,67	99,22	99,63	99,62
	99,24			

VI. Zoisit vom Meiggerthal (Saasthal) am Monte Rosa.

Spec. Gew. = 3,280.

Eine durch lebhaft grüne Farbe ausgezeichnete Varietät. Die stänglichen mit Quarz durchwachsenen Aggregate lassen sich leicht zerbrechen, und sind an vielen Stellen mit grünen chlorit- oder glimmerartigen Blättchen überzogen.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*
Kieselsäure	41,80	43,17	44,32	43,74
Thonerde	28,62	29,46	29,00	29,23
Eisenoxyd	2,82	2,90	3,45	3,18
Kalkerde	21,34	22,04	22,58	22,31
Talkerde	0,66	0,68	0,54	0,59
Kali			0,93	0,93
Glühverlust	3,18	98,25	100,82	99,98
	98,42			

Sauerstoffgehalt in *d.*

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
$\dddot{Si}$	21,55	21,38	21,27	21,19	22,59	22,71
$\ddot{Al}$	13,49	14,19	14,65	14,46	13,16	13,65
$\ddot{Fe}$	1,19	0,85	0,75	0,63	0,91	0,95
$\dot{Ca}$	7,08	7,10	6,99	7,04	6,74	6,37
$\dot{Mg}$	0,23	0,10	0,20	0,10	0,50	0,39

Es ist demnach das Verhältnifs des Sauerstoffs von

$$\dot{R} : \ddot{R} : \dddot{Si}$$

I.	= 7,31 :	14,68 :	21,55 =	1 :	2,00 :	2,95
II.	= 7,20 :	15,04 :	21,38 =	1 :	2,09 :	2,97
III.	= 7,19 :	15,40 :	21,27 =	1 :	2,14 :	2,96
IV.	= 7,14 :	15,09 :	21,19 =	1 :	2,11 :	2,97
V.	= 7,24 :	14,07 :	22,59 =	1 :	1,94 :	3,12
VI.	= 6,76 :	14,60 :	22,71 =	1 :	2,16 :	3,36

Offenbar ist das Verhältnifs 1 : 2 : 3 das wahre.

Dann ist der Zoisit dem Epidot gleich zusammengesetzt.

$$\dot{Ca}^3 \dddot{Si} + 2\ddot{Al}\dddot{Si},$$

wobei eine geringe Menge Kalk durch Talkerde, und ein

wenig Thonerde durch Eisenoxyd (auf 1 Atom dieses kommen 12 bis 24 Atome Thonerde) ersetzt ist.

Auch der Mejonit hat dieselbe Formel.

Die chemische Zusammensetzung spricht mithin für, wenigstens nicht gegen, die Vereinigung von Zoisit und Epidot.

X. *Ueber den sogenannten Babylonquarz aus England; von Gustav Rose.*

Zu Beeralston in Devonshire kommen eigenthümlich gebildete, 2 bis 3 Linien grofse Quarzkrystalle vor, die selbst wieder aus dünnen tafelförmigen, in paralleler Richtung aufeinander liegenden, und nach oben zu terrassenförmig abnehmenden Krystallen zusammengesetzt erscheinen. Sie sind seit langer Zeit in England unter dem Namen Babylonquarz (Babelquarz) bekannt, und werden häufig in den Sammlungen angetroffen; aber obgleich die eigenthümliche Bildung dieser Krystalle immer aufgefallen war, so erinnere ich mich doch nicht, dafs man eine genügende Erklärung ihrer Bildung gegeben hätte. Neuerdings ist wieder die Aufmerksamkeit der Mineralogen durch Descloizeaux auf sie gelenkt; er erwähnt ihrer in seiner vortrefflichen Abhandlung über die Krystallisation des Quarzes [1]), widerlegt die Meinung von Haüy, dafs bei ihnen die gerad angesetzte Endfläche vorkäme und betrachtet sie selbst als Quarzkrystalle, bei denen sich eine Fläche unregelmäfsig auf Kosten der anderen entwickelt habe [2]). Damit ist jedoch eine Erklärung der Bildung dieser Krystalle, die doch keine Schwierigkeit zu haben scheint, noch nicht gegeben.

1) Paris, 1855, S. 82.

2) Descloizeaux führt diese Ansicht noch weiter aus und sucht sie auch durch eine Zeichnung (Fig. 91 seiner Abhandlung) zu erläutern.

Die Stücke, an denen sich diese Babylonquarze finden, sind etwa Zoll dicke Platten von körnigem Quarz, die auf der einen Seite hexaëdrische, sehr wahrscheinlich von Flufsspath herrührende, und mit diesen Babylonquarzen besetzte Eindrücke haben, und auf der anderen Seite unregelmäfsig durcheinander gewachsene Quarzkrystalle enthalten. Es scheint also hierbei eine Bildung von Quarz und Flufsspath stattgefunden zu haben, welcher letztere aber aufgelöst und fortgeführt ist.

Nun kommen auf den Gängen in Derbyshire grofse hexaëdrische Flufsspathkrystalle vor, die mit kleinen ½ bis 2 Linien grofsen, häufig nur einzeln sitzenden Quarzkrystallen bedeckt sind. Wenn man diese abhebt, so ist der darunter befindliche Flufsspath nicht glatt, sondern man sieht einen mehr oder weniger tiefen Eindruck, der sich auch nicht allmählich vertieft, sondern terrassenförmig von den Seiten abfällt, und der abgehobene Quarzkrystall zeigt auf der entblöfsten Seite im kleinen vollkommen das Bild des Babylonquarzes [1]. Hier sind aber die Eindrücke offenbar auf die Weise entstanden, dafs nachdem der Flufsspath eine gewisse Gröfse erlangt hatte, eine Unterbrechung in seiner Bildung eingetreten ist, in welcher sich kleine Quarzkrystalle auf den Flufsspath absetzten; die Bildung des Quarzes hörte aber bald auf, worauf wieder die des Flufsspaths begann und dann noch ein oder mehrmals eine abwechselnde Bildung von Quarz und Flufsspath eintrat, bis sie mit der des Flufsspathes endete. Die neue Masse setzte sich wie gewöhnlich auf den schon vorhandenen Krystall ihrer Art, ihn nach allen Seiten vergröfsernd ab, die zweite Bildung des Flufsspaths überzog die Hexaëder mit einer dünnen Schicht, und umschlofs die darauf sitzenden Quarz-

1) Descloizeaux erwähnt auch dieser mit quarzbesetzten Flufsspathkrystalle, und führt auch an, dafs wenn man die Quarzkrystalle abhebt, man an ihrer Stelle in dem Flufsspath einen mehr oder weniger tiefen Eindruck fände, dessen Gestalt vollkommen an die der freien Seite des Babylonquarzes erinnere, fügt aber doch keine weitere Erklärung der Gestalt des Eindruckes hinzu.

krystalle von den Seiten, der nun erfolgende Quarzabsatz vergröſserte den noch aus dem Fluſsspath herausragenden Theil der Quarzkrystalle, lieſs ihn also nun hier breiter werden, als da wo er vom Fluſsspath eingeschlossen war, ein neuer Absatz von Fluſsspath umschloſs den Quarz von Neuem an den Seiten, und so ging es fort, bis zuletzt die Quarzkrystalle nicht mehr vergröſsert wurden; denn da sie an diesen Stücken überall von dem Fluſsspath umschlossen werden, und auch wie in diesen versenkt erscheinen, so ist hier der Fluſsspath die letzte Bildung.

Offenbar hat etwas Aehnliches bei der Bildung des Babylonquarzes stattgefunden, nur daſs hier die abwechselnde Bildung länger fortgedauert hat, wodurch die gebildeten Quarzkrystalle gröſser geworden sind, und daſs die letzte Bildung in sich rasch und in Menge absetzenden Quarz bestanden hat. Die hexaëdrischen Eindrücke beweisen, daſs auch hier Fluſsspath vorhanden gewesen war, auf ihn setzten sich die Quarzkrystalle ab, die Bildung wechselte eine Zeit lang ab, bis endlich die des Fluſsspathes ganz aufhörte. Bei dem nun erfolgenden raschen Absatz des Quarzes vergröſserte dieser nun nicht mehr die schon vorhandenen Krystalle, sondern bildete einen körnigen Zoll dicken Absatz, dessen körnige Zusammensetzungsstücke nun an der Oberfläche sich regelmäſsig begränzen konnten. Später wurden die Fluſsspathkrystalle ganz aufgelöst und fortgeführt, und die Quarzdecke zeigt nun auf der Unterseite die Babylonquarze und die scheinbar aufeinander liegenden tafelartigen Krystalle, die nach auſsen zu terrassenförmig an Gröſse abnehmen.

Ich habe noch durch eine Zeichnung den Hergang deutlich zu machen gesucht. Fig. 10 Taf. I stellt einen Babylonquarz im Grundriſs, Fig. 11 Taf. I im Profil, beide in sehr vergröſsertem Maaſsstabe dar. Nachdem der Fluſsspath *a* gebildet war, setzt sich der Quarzkrystall *a'* mit einer Fläche seines sechsseitigen Prismas auf ihn ab; darauf vergröſsert sich der Fluſsspath um die Schicht *b*, der Quarz sodann um die Schicht *b'*, worauf nun die Schich-

ten cc' und dd' von Quarz und Flufsspath folgen. Mit der Schicht e hört die Flufsspathbildung auf und der sich nun absetzende Quarz e' bildet die körnige Masse, die an der Oberfläche mit Krystallen besetzt ist. Nach der Auflösung des Flufsspathes blieb auf der Unterseite die terrassenförmige Bildung des Babylonquarzes, wie sie durch die ausgezogene Linie angedeutet ist, zurück. Natürlich sind nicht immer die Quarzkrystalle mit einer Seitenfläche des sechsseitigen Prismas, was aber in der That öfter der Fall ist, sondern viel häufiger mit jeder anderen Fläche aufgewachsen.

Die ganze Erscheinung des Babylonquarzes erklärt sich also durch eine abwechselnde Bildung von Flufsspath und Quarz. Dafs aber eine solche in der That stattgefunden hat, sieht man an den Flufsspathdrusen von Cumberland und Derbyshire sehr häufig. Das königl. mineralogische Museum in Berlin enthält ein mehrere Zoll grofses Flufsspathhexaëder, das auf den Seiten, wo es sich frei hatte ausbilden können, mit einer Decke von Quarzkrystallen bedeckt ist, auf welchen wieder Flufsspathwürfel, nun aber nicht regelmäfsig, sitzen, weil die Quarzdecke zu dick war, als dafs die untere Masse bestimmend auf die Lage des sich neu absetzenden Flufsspathes hätte wirken können. Wie hier nur einmal die Bildung des Flufsspathes durch Quarz unterbrochen worden ist, so kann diefs ebenso gut mehrmals geschehen seyn.

XI. *Ueber die Verbindungen des Tantals mit dem Stickstoff; von Heinr. Rose.*

Das Tantal verbindet sich mit Stickstoff in mehreren Verhältnissen, wenigstens erhält man verschiedene Producte, wenn man auf verschiedene Weise das Tantal mit Stickstoff zu verbinden sucht.

Leitet man durch Kalihydrat getrocknetes Ammoniakgas über Tantalsäure bei starker Rothgluht, so behält diese lange ihre weiſse Farbe, und nur erst spät wird sie gräulich. Es entwickelt sich dabei eine sehr geringe Menge Wasser. Der Versuch geschah in einer Röhre von starkem Glase, die so stark durch Kohlenfeuer erhitzt wurde, daſs sie weich wurde. Das erhaltene Pulver entwickelte, mit Kalihydrat geschmolzen, einen Ammoniakgeruch, bestand aber wohl meistentheils aus unzersetzter Tantalsäure mit nur wenig Stickstofftantal.

Als der Versuch mit einer gewogenen Menge von Tantalsäure wiederholt wurde, fand sich, daſs das Gewicht derselben durch die Behandlung mit Ammoniakgas nicht wesentlich verändert wurde.

Wird über Tantalsäure *Cyangas* geleitet, so wird dieselbe beim Glühen mehr angegriffen, als durch Ammoniakgas. Die Säure verwandelt sich in ein braunes Pulver, das so lange der Einwirkung des Cyangases bei Rothgluht ausgesetzt blieb, bis es sich nicht mehr an Gewicht veränderte. Die Versuche wurden deshalb sehr lange fortgesetzt.

In einem Versuche gaben 1,683 Grm. Tantalsäure 1,699 Grm. und in einem andern Versuche 3,957 Grm. Tantalsäure 3,998 Grm. von diesem braunen Pulver. Durch den ersten Versuch wurden also aus 100 Theilen der Tantalsäure 100,95 Theile und in dem zweiten Versuche 101,03 Theile davon erhalten.

Aus diesem braunen Pulver wird durch Schmelzen mit

Kalihydrat eine reichliche Menge von Ammoniak entwickelt. An der Luft geglüht verwandelt es sich leicht in weifse Tantalsäure, doch ohne dabei eine sichtliche Feuererscheinung zu zeigen. Gehörig getrocknet leitet es die Elektricität nicht; durch diese Eigenschaften wird es sehr wahrscheinlich, dafs das Product noch sehr viel unzersetzte Tantalsäure enthält.

Weil durch die Umwandlung in das braune Pulver das Gewicht der Tantalsäure um etwas, wenn auch nur um ein sehr geringes, vermehrt wurde, so war es nicht wahrscheinlich, dafs es reines Stickstofftantal enthielt, weil durch diese Umwandlung die Tantalsäure nothwendig am Gewicht hätte verlieren müssen. Es mufste neben dem Stickstofftantal auch noch Cyantantal enthalten. Es wurde deshalb das braune Pulver, mit vielem Kupferoxyd gemengt, geglüht; es entwickelte sich dadurch eine Mengung von Stickstoffgas und von Kohlensäuregas, aber dem Volumen nach mehr des ersteren als vom letzteren, wodurch jene Vermuthung zur Gewifsheit wurde.

Am reinsten erhält man das Stickstofftantal, wenn man Tantalchlorid der Einwirkung des Ammoniakgases unterwirft. Das Chlorid absorbirt das Ammoniakgas schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber nicht besonders lebhaft, und erwärmt sich dabei weniger, als das namentlich bei flüchtigen Chloriden von flüssigem Aggregatzustande der Fall ist. Der Grund davon ist der, dafs bei der ersten Einwirkung des Ammoniakgases sich eine feste Rinde einer Verbindung desselben mit dem Chloride bildet, welche das darunter befindliche Chlorid gegen die Einwirkung des Gases schützt. Wird die entstandene Verbindung in einer Atmosphäre von Ammoniakgas erhitzt, so wird das Tantal reducirt und mit Stickstoff verbunden. Diese Reduction und die Verjagung des erzeugten Chlorammoniums geschieht indessen nur vollständig vermittelst eines starken Kohlenfeuers. Man erhält dann zusammenhängende schwarze Rinden. Behandelt man dieselben mit Wasser, um sie von allem anhängenden Chlorammonium auszuwaschen, so

zerfallen sie zu einem schwarzen Pulver, von welchem das Waschwasser klar abläuft. Beim Reiben in einem kleinen Agatmörser nimmt das Pulver metallischen Glanz an. Unter dem Mikroskop zeigt es keine deutlich krystallinische Structur. Es leitet die Elektricität so gut wie ein Metall. An der Luft erhitzt, verbrennt es unter Erglühen zu weifser Tantalsäure. Wie das metallische Tantal wird es von Salpetersäure und selbst von Königswasser fast gar nicht angegriffen, selbst nicht beim Kochen, wohl aber schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Mengung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure unter Entbindung von rothen Dämpfen. Mit Kalihydrat geschmolzen findet eine sehr starke Ammoniakentwicklung statt. Es hat höchst wahrscheinlich, wie aus seiner Bereitung hervorgeht, die Zusammensetzung $3 Ta + 2 N$.

Während ich in der Substanz, welche ich durch Einwirkung des Ammoniakgases auf Tantalsäure erhielt, schon vor sehr langer Zeit die Gegenwart des Stickstofftantals erkannte, obgleich gewifs nur sehr wenig davon darin enthalten ist, habe ich das aus dem Chlorid durch Ammoniak erhaltene Product früher für metallisches Tantal gehalten [1]), bis ich erst nach der Entdeckung des Stickstofftitans durch Wöhler [2]) den Stickstoffgehalt darin fand.

1) Pogg. Ann. Bd. 63, S. 340.
2) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 73, S. 34.

XII. *Ueber die Fortführung von Flüssigkeiten durch poröse Scheidewände;* *von HH. Breda und Logeman.*

(*Biblioth. univ.* 1856 *T. XXXIII, p.* 1.)

Wenn eine Flüssigkeit, die in einem durch eine poröse Scheidewand in zwei Zellen getheilten Gefäfse enthalten ist, von einem elektrischen Strom durchlaufen wird, und es steht die eine Elektrode in der einen, und die andere in der zweiten Zelle, so erfolgt in den meisten Fällen eine allmähliche Anhäufung der Flüssigkeit an der negativen Elektrode und eine entsprechende Abnahme derselben an der positiven, oder, anders gesagt, eine Fortführung der Flüssigkeit durch die Scheidewand hin. Das ist eine bekannte oder wenigstens schon zu Anfange dieses Jahrhunderts beobachtete Thatsache, die seitdem durch Porret, Daniell, Becquerel und Napier studirt worden ist, besonders durch Hrn. Wiedemann, der darüber vor zwei Jahren eine ausgedehnte Arbeit veröffentlicht hat, mit schätzbaren Details, gestützt auf zahlreiche Versuche, die ihn in den Stand gesetzt haben, mit hinlänglicher Genauigkeit die Relation zu bestimmen, die zwischen der Menge der fortgeführten Substanz, der Intensität des Stroms, der Natur oder wenigstens der Leitungsfähigkeit der Flüssigkeit, der Dicke der Scheidewand, u. s. w. vorhanden ist [1]).

Ungeachtet aller dieser Untersuchungen ist man in der Erkenntnifs der Ursache des Phänomens nur wenig vorgerückt. Hr. Wiedemann sucht die Thatsachen zu erklären oder wenigstens unter einen allgemeinen Ausdruck zu bringen, indem er als hinlänglich durch das Phänomen selbst erwiesen ansieht, dafs ein elektrischer Strom beim Durchgang durch eine Flüssigkeit auf diese einen mecha-

1) S. Annalen Bd. 87, S. 321; die neuere Arbeit des Hrn. Prof. Wiedemann in d. Ann. Bd. 99, S. 177 war den HH. Verf. des vorliegenden Aufsatzes noch nicht bekannt. P.

nischen Effect ausübt, der sie von der positiven Elektrode zur negativen treibt. Die Scheidewand würde somit eine rein passive und secundäre Rolle spielen; ihre Wirkung würde sich darauf beschränken, dafs sie die Flüssigkeit verhinderte, dem ihr von dem Strom gegebenen Impulse mit derselben Geschwindigkeit zu folgen, welche sie ohne den aus der Reibung in den Poren entspringenden Widerstand annehmen würde; allein andererseits würde sie dieselbe auch abhalten, unter Einflufs des hydrostatischen Drucks zur positiven Elektrode zurückzukehren.

Diese Erklärung des Phänomens empfielt sich durch ihre sehr grofse Einfachheit, und auf den ersten Blick könnte Alles, was wir davon wissen, uns glauben lassen, dafs in der That ein solcher mechanischer Vorgang da wäre. Allein da er noch an keinem anderen Phänomen beim Durchgang des elektrischen Stroms durch eine Flüssigkeit nachgewiesen ist, so schien es uns wichtig, Untersuchungen zu dem Zweck vorzunehmen, um zu entscheiden, ob ein solcher Vorgang die Elektrolyse zuweilen oder immer begleite.

Unsere Resultate sind absolut negativ gewesen. Wir haben uns bemüht, die Aufgabe von allen Seiten anzugreifen; wir haben den von dem deutschen Physiker bezeichneten Vorgang unter allen Umständen aufgesucht, unter denen er, wie wir glauben, sich zeigen müfste; allein es ist uns nicht gelungen, die geringste Spur von demselben wahrzunehmen. Obwohl die Erklärung der Fortführung durch eine Scheidewand hin somit einen Rückschritt zu machen scheint, obwohl die Veröffentlichung eines Abrisses unserer Versuche uns dahin führt, die Meinung eines so genauen und umsichtigen Beobachters, wie Hr. Wiedemann, zu bekämpfen, und zwar nach blofs negativen Resultaten, so haben wir doch geglaubt, davon nicht abstehen zu dürfen.

Wir wollen unsere Versuche so kurz wie möglich beschreiben.

1. Wir verfertigten aus gefirnifstem Holz einen klei-

nen parallelepipedischen Trog von etwa 16 Centimetern in Länge, 10 in Breite und 6 in Höhe. Die beiden Enden dieses Troges, d. h. die beiden 10 Centim. breiten Seiten, waren inwendig ganz mit einem Platinblech bekleidet. Nachdem dieser kleine Apparat mit destillirtem Wasser gefüllt und die beiden Platinbleche mit einer Batterie von 30 Grove'schen Bechern verknüpft worden, mufste der Strom die Flüssigkeit durchlaufen und sie gänzlich umfassen, so dafs (wenn der Strom sie wirklich von der einen Elektrode zu der andern triebe) kein Theilchen ganz frei der Wirkung der Schwere, die sie im Niveau zu halten sucht, gehorchen konnte. Wir beobachteten sorgfältig die Höhe bis zu welcher die Flüssigkeit die beiden Elektroden benäfste, waren aber nicht im Stande irgend einen Unterschied aufzufinden, der Strom mochte in diesem oder jenem Sinn oder gar nicht durchgehen.

2. Denselben Versuch wiederholten wir mit einem Apparat, welcher noch empfindlicher zu seyn versprach. Ein Glascylinder von 5,5 Centim. innerem Durchmesser und etwa 12 Centim. Länge wurde an beiden Enden mit aufgekitteten Kupferdeckeln versehen, die inwendig mit Kitt überzogen waren. In der Mitte hatte jeder dieser Deckel eine kleine Kupferbüchse, durch welche ein 2 Millim. dicker Platindraht ging, und dieser trug im Innern des Cylinders eine Platinplatte von 5 Centim. Durchmesser. Solchergestalt konnten die beiden Platten in verschiedene Entfernungen von einander gebracht werden. In die Wand des Cylinders, nicht weit von den Deckeln, waren zwei Löcher gebohrt und darin zwei Glasröhren von 5 Millim. innerem Durchmesser eingekittet. Der Apparat wurde, bis zur Höhe von 5 bis 6 Centim. in den Röhren, mit destillirtem Wasser gefüllt, und dann jeder der Platinstifte, vermittelst eines Commutators mit den Polen der zum vorigen Versuch gebrauchten Säule verbunden. Der geringste, auf die Flüssigkeit ausgeübte mechanische Effect verrieth sich durch eine Bewegung in den Röhren, in einer oder beiden; bliefs man z. B. sanft in eine der Röhren, so sah man deutlich die Flüssigkeit in der anderen steigen. Dennoch, wenn man

den Strom durch die Flüssigkeit leitete und mittelst des Commutators regelmäſsig hin und hergehen lieſs, blieben die Flüssigkeitssäulen in den Röhren vollkommen unverändert. Nur machte die Gasentwickelung an den beiden Elektroden, wenn man den Strom einige Sekunden ununterbrochen gehen lieſs, die Flüssigkeit in den Röhren etwas steigen, aber regelmäſsig und gleichmäſsig in beiden. Waren die Elektroden anfangs so gestellt, daſs der Strom die mögliche gröſste Länge von der Flüssigkeit durchlaufen muſste, und näherte man sie dann einander, so änderte sich am Effecte nichts; nur ward der Strom in Folge der Verminderung des Widerstandes stärker und damit die Gasentwickelung schneller und reichlicher.

3. Der Trog vom ersten Versuch wurde versehen mit einer gekrümmten Röhre, die am Ende etwas ausgezogen war, so daſs sie eine fast kreisrunde Oeffnung von etwa 2 Millim. Durchmesser darbot, durch welche die im Troge enthaltene Flüssigkeit ausflieſsen konnte.

Diese Röhre war in einer der Seitenwände des Troges angebracht, sehr nahe bei der Platinplatte, welche die eine Endwand bekleidete. In der diagonal gegenüberliegenden Ecke befand sich eine andere Röhre, die zu einem groſsen Mariotte'schen Gefäſse führte. Nachdem man dieſs Gefäſs und den Trog mit Wasser gefüllt hatte, konnte man es durch zweckmäſsige Stellung der Mariotte'schen Röhre dahin bringen, daſs der Wasserverlust, den der Trog an dem einen Ende erlitt, genau aus dem Gefäſs an dem andern Ende ersetzt wurde, oder, mit andern Worten, daſs von dem einen Ende des Troges zum andern ein Wasserstrom von constanter Geschwindigkeit stattfand. Die beiden Elektroden dieses Troges, eine Tangentenbussole und ein gewöhnlicher Fortführungsapparat mit Scheidewand von unglasurtem Steingut wurden mit einander verbunden und in den Kreis einer Grove'schen Batterie von 15 Elementen gebracht, so daſs sie alle drei von dem Strom dieser Batterie durchlaufen wurden. Lieſs man den Strom in der einen Richtung durchgehen, so muſste er, falls er auf die Flüs-

sigkeit eine mechanische Wirkung ausübte, den Durchgang der Flüssigkeit begünstigen, ihn beschleunigen; liefs man ihn in umgekehrter Richtung durch, so mufste er, bei derselben Voraussetzung, die Bewegung der Flüssigkeit verzögern; und diese beiden Effecte mufsten sich äufsern, der eine durch Vermehrung, der andere durch Verminderung der in einer gegebenen Zeit aus der Mündung ausfliefsenden Flüssigkeit. Nennt man die erstere Stromrichtung die directe, die andere die umgekehrte, so fand man für die jedesmal in 2 Minuten abgeflossenen Wassermengen Folgendes:

Versuch	1	Strom	direct	1,160	Kub. decimet.
»	2	»	umgekehrt	1,160	»
»	3	»	direct	1,162	»
»	4	»	umgekehrt	1,164	»
»	5	»	direct	1,164	»
»	6	»	umgekehrt	1,163	»

Die Bussole zeigte bei diesen Versuchen einen mit 6,5 oder 7 chemischen Einheiten aequivalenten Strom an, d. h. einen, der so vielen Cubikcentm. Gas pro Minute entsprach. In dem Zellen-Apparat zeigte sich jedesmal in den 4 Minuten eine Fortführung von etwa 7 Cubikcentim. Wasser. Um in demselben Apparat denselben Effect mittelst eines hydrostatischen Drucks zu erhalten, bedürfte es einer Wassersäule von 9 Decimet. Höhe.

4. Um keinen experimentellen Weg zu vernachlässigen, der irgend eine Aussicht auf Erfolg darbot, haben wir noch versucht, ob die Inductionsströme, die in einer flüssigen Spirale im Moment der Magnetisirung und Entmagnetisirung eines darin befindlichen Eisenstabes entstehen, einige Bewegung in dieser Flüssigkeit veranlassen.

Zu dem Ende bedienten wir uns desselben Apparats, den wir bei den in unserem Brief an Hrn. Faraday beschriebenen Versuchen anwandten[1]), nur dafs die beiden Enden des mit gesäuertem Wasser angefüllten Kautschukrohrs nicht jede mit einer anderen Glasröhre communicirten, sondern

1) *Philosoph. Magaz. Ser. IV, No.* 54. *Dec.* 1854.

beide mit einer selben Röhre, die horizontal lag und mit derselben Flüssigkeit gefüllt war. Auf diese Weise hatten wir einen ganz flüssigen Kreis, in welchem keine Gasentwickelung statthaben konnte, obwohl darin, durch die Induction, eine elektrolytische Action vor sich gehen mufste, wie wir diefs durch die erwähnten Versuche glauben bewiesen zu haben. In die Flüssigkeit der Glasröhre brachten wir einige Theilchen Siegellack, welche, da sie beinahe gleiche Dichtigkeit mit der Flüssigkeit hatten, an allen Bewegungen derselben theilnehmen mufsten. Defsungeachtet war es uns unmöglich, die geringste Bewegung an diesen Körperchen zu entdecken, wir mochten die Hauptkette schliefsen, d. h. den Inductionsstrom in der einen Richtung entwickeln, oder dieselbe öffnen, was einen Inductionsstrom in entgegengesetzter Richtung gab.

5. Alle diese Versuche beweisen übereinstimmend, dafs der elektrische Strom wenigstens unter den beschriebenen Umständen, zu keiner Bewegung der Theilchen der von ihm durchflossenen Flüssigkeit Anlafs giebt. Es ist also sehr wahrscheinlich, dafs er auf sie keine mechanische Wirkung übt. Indefs bemerkt man eine Bewegung, sobald eine poröse Scheidewand die Flüssigkeit in zwei Zellen theilt, die durch die Poren dieser Flüssigkeit mit einander communiciren. Allein ist diese Bewegung wirklich der Effect einer directen mechanischen Action, welche der Strom auf die Flüssigkeit ausübt, und die Theilchen derselben durch diese Poren treibt? Wenn dem so wäre, müfste eine bewegliche Scheidewand vermöge der Reibung in gleichem Sinn wie die Flüssigkeit mit fortgerissen werden. Wir haben mit einem Apparat mit beweglicher Scheidewand Versuche gemacht.

Einer der Apparate, welche wir zu den vielen, von uns über die Fortführung angestellten Versuchen benutzt haben, besteht aus zwei kleinen Glasglocken, versehen eine jede mit einem platten Rand von Kupfer. Diese beiden Ränder können durch eine Schraube gegen einander geprefst werden; man kann jede Art von Scheidewänden dazwischen legen, und mittelst zweier Kautschukringe von zweckmä-

ſsiger Gröſse zu beiden Seiten der Scheidewand jeden Verlust an Flüssigkeit verhindern. Zwei Löcher in jeder Glocke lassen durch: das eine den Stiel einer Platin-Elektrode, das andere: die Glasröhre, in welcher die Flüssigkeit je nach der Richtung der Fortführung steigt oder fällt.

Statt der gebräuchlichen Scheidewände aus unglasurtem Steingut nahmen wir ein Stück stark ausgespannter thierischer Blase. Der so eingerichtete und zu beiden Seiten der Blase mit gleicher Menge von destillirtem Wasser gefüllte Apparat gab, vermöge seiner Elasticität, gleichsam den Bewegungen der Flüssigkeit nach. Ein wenig Wasser z. B. in eine der Röhren gebracht, machte das Niveau nicht bloſs in dieser steigen, sondern auch in der andern Röhre. Seit den älteren Versuchen von Porret weiſs man schon, daſs die Fortführung so gut bei der Blase wie bei anderen Scheidewänden stattfindet. Durch starkes Anspannen der Blase des Apparats konnte man das Phänomen sichtbar machen. Allein mit ungespannter Blase lieſs sich das Phänomen nicht beobachten, weil, wie oben gesagt, diese Scheidewand dem hydrostatischen Druck nachgab. Nun müſste man, nach der oben erwähnten Theorie des Hrn. Wiedemann, erwarten, die Scheidewand zur negativen Elektrode hin gezogen zu sehen, so wie ein Strom durch die Flüssigkeit ginge. Allein dem war nicht so. Als man den Apparat mit der Grove'schen Batterie aus 30 Elementen verband, sah man die Elektroden sich in wenigen Augenblicken mit Gas bedecken, aber in der Wassersäule der Röhren war keine Bewegung wahrnehmbar.

Die Resultate unserer Versuche zusammengefaſst, glauben wir daraus schlieſsen zu können, daſs eine mechanische Wirkung des Stroms auf die von ihm durchlaufene Flüssigkeit, wenigstens unter den Umständen unserer Versuche, durchaus nicht stattfindet.

Was den Einfluſs der verschiedenen Umstände über die fortgeführte Menge betrifft, so stimmen unsere Resultate vollkommen mit denen des Hrn. Wiedemann überein. Wie er, haben wir erkannt, daſs diese Menge, unter sonst

gleichen Umständen, beinahe der Intensität des Stromes proportional ist; wie er, haben wir beobachtet, dafs die Dicke der Scheidewände nur insofern auf das Phänomen einwirkt, als sie den Widerstand, den der Strom bei seinem Durchgang durch die Flüssigkeit erfährt, abändert; wie er, haben wir gesehen, dafs diese Menge abnimmt mit Erhöhung der Leitungsfähigkeit der angewandten Flüssigkeit. Dieser letzte Umstand erklärt, weshalb einige Beobachter, Daniell z. B., keinen Effect erhielten, als sie zur fortführenden Flüssigkeit ein Gemenge von Wasser und Schwefelsäure anwandten. Diese Flüssigkeit wandert so gut wie reines Wasser; nur mufs man, wenn das Phänomen etwas merklich werden soll, einen viel stärkeren Strom bei der letzteren Flüssigkeit als bei der ersteren anwenden. Bei Benutzung von 30 Grove'schen Elementen und Zellenapparaten von 1 bis 1,5 Quadrat-Decimet. Oberfläche sahen wir ein mit 2 bis 3 Volumenproc. Schwefelsäure gemischtes Wasser im Verhältnifs von 7 bis 8 Cubikcentim. pro Minute fortgeführt werden.

Einer der Versuche, den wir in der Meinung anstellten, dafs er einiges Licht auf die Ursache des Phänomens werfen würde, verdient vielleicht hier der Erwähnung, obwohl er unsere Hoffnung nicht erfüllte. Wir construirten zwei in allen Dingen, besonders in Gröfse und Abstand der Elektroden, ähnliche Voltameter. Nur war das eine durch eine Scheidewand von unglasurtem Steingut in zwei Zellen getheilt. Verbanden wir diese Voltameter gehörig unter sich und brachten sie zugleich in den Kreis einer Volta'schen Batterie, so wurden sie von demselben Strom durchlaufen.

In dem einen Falle hatte der Strom gleichsam nur Wasser zu zersetzen; in dem andern zersetzte er es auch, hatte es aber aufserdem durch die Scheidewand zu treiben. Die in gleicher Zeit in jedem der beiden Voltameter entwickelten Gasmengen wurden für sich aufgefangen und gemessen. Sie ergaben sich als nahe gleich.

Es schien uns von einiger Wichtigkeit auszumitteln, ob

die Fortführung auch bei Anwendung einer nicht zersetzbaren Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, stattfinde. Die Versuche mit diesem Körper haben grofse Schwierigkeiten. Zunächst kann man, wegen seiner grofsen Leitungsfähigkeit, nur eine sehr schwache Fortführung erwarten; dann kann man nicht die gewöhnlichen Scheidewände anwenden, sondern mufs zu hölzernen greifen, die viel gröber sind. Endlich machen, wenn man, um diese beiden Uebelstände theilweis zu beseitigen, einen etwas starken Strom anwendet, die durch den Strom in Quecksilber entwickelte Wärme und die daraus erfolgende Ausdehnung die Resultate unsicher. Defsungeachtet und obwohl wir diefs Resultat noch nicht als positiv und ganz unzweifelhaft zu geben wagen, giebt doch Alles, was wir beobachtet haben, uns zu glauben Anlafs, dafs das Queksilber nicht fortgeführt wird.

XIII. *Studien über das Wachsen der Krystalle und über die Ursache der Veränderungen ihrer secundären Formen; von Hrn.* L. Pasteur.

(*Compt. rend. T. XLIII, p.* 795.)

Doppelt-apfelsaures Ammoniak. — Ich erinnere hier nur daran, dafs dieses Salz in rechtwinkligen, an den Rändern zugeschärften Tafeln krystallisirt.

Der erste Theil meiner Beobachtungen bezieht sich auf die Art des Arbeitens und Wachsens der Krystalle, wenn sie, nachdem man sie auf diese oder jene Weise zerbrochen hat, zu ihrer Vergröfserung wieder in die Mutterlauge gelegt werden. So nahm ich durch Abspalten oder Abfeilen eine oder mehre Zuschärfungen, eine oder mehre Ecken fort und legte dann den Krystall wieder in seine Mutterlauge, die zuvor in ein Zimmer gebracht worden,

dessen Temperatur einige Grade niedriger war, damit Uebersättigung und Krystallisation stattfände. Ein erstes allgemeines Resultat war Folgendes: Wenn ein Krystall an irgend einem seiner Theile abgebrochen und dann wieder in seine Mutterlauge gelegt worden, zeigte sich, während er sich durch Ablagerung krystallinischer Theilchen in allen Richtungen vergröfserte, eine sehr lebhafte Arbeit an dem abgebrochenen oder entstellten Theile, so dafs er in einigen Stunden nicht nur der Regelmäfsigkeit der allgemeinen Arbeit, sondern auch der Wiederherstellung der Regelmäfsigkeit an dem verletzten Theil genügte. Es hält oft sogar schwer, sein Erstaunen zu unterdrücken, wenn man den Krystall kurze Zeit hernach untersucht und ihn mit seinem gewöhnlichen Ansehen wiederfindet, ungeachtet man ihn bisweilen ganz aufserordentlich entstellt hatte. Viele Personen würden diese sonderbaren Thatsachen denen an die Seite stellen, die lebende Wesen bei mehr oder weniger tiefen Verwundungen zeigen. Der beschädigte Theil nimmt nach und nach seine ursprüngliche Form wieder an; allein die Wiederherstellungsarbeit des Gefüges ist an diesem Ort viel lebhafter als unter den gewöhnlichen normalen Verhältnissen.

Ehe ich weiter gehe, erinnere ich daran, dafs das aufgelöste doppelt-apfelsaure Ammoniak die Polarisationsebene des Lichtes ablenkt, und dafs Substanzen dieser Art ein unsymmetrisches Krystallgefüge haben, welches sich meistens durch hemiëdrische Flächen verräth. Defsungeachtet hat das doppelt-apfelsaure Ammoniak niemals dergleichen Flächen gezeigt, wenn es in reinem Wasser gebildet war. Allein ich habe gezeigt, dafs es sie beständig besitzt, wenn man es aus einer Mutterlauge gewinnt, die eine geringe Menge der bei seiner Erhitzung gebildeten Zersetzungsproducte enthält. Es giebt eine solche, wenigstens scheinbare Unverträglichkeit zwischen einer reinen Mutterlauge und den hemiëdrischen Flächen des Bimalats, dafs diese in einer solchen Lauge rasch verschwinden, wenn man einen Krystall, der sie trägt, in dieselbe legt; und umgekehrt nimmt

ein Krystall, der keine besitzt, sie sogleich in einer unreinen Mutterlauge an.

Sehr einfache Betrachtungen, welche ich jedoch hier wegen des mir gestatteten Raumes mit Stillschweigen übergehen muſs, lassen mich glauben, daſs die Hauptrolle der fremden Materien darin besteht, das Verhältniſs des Anwuchses der Krystalle nach ihren verschiedenen Dimensionen zu verändern. Ich habe daher nachgesucht, ob es eine Abhängigkeit gebe zwischen der Veränderung in den secundären Formen und der Veränderung in den Arten des Wachsens. Zu dem Ende nahm ich einen ganz regelmäſsigen, nicht hemiëdrischen Krystall von doppelt-apfelsaurem Ammoniak, und schnitt ihn nach einer Spaltungsfläche in zwei Hälften. Die eine derselben wurde in eine Mutterlauge gelegt, welche Hemiëdrie gab; die andere in eine reine Mutterlauge, welche sie nicht lieferte. Am andern Morgen trug die erste dieser Hälften auf jeder ihrer vier Ecken alle Zuschärfungen und hemiëdrische Flächen; die andere Hälfte hatte gleichfalls ihre Zuschärfungen, zeigte aber keine hemiëdrische Fläche, übereinstimmend mit den Resultaten, die ich vorhin auseinander gesetzt habe. Dabei ergab dieser Versuch die merkwürdige Eigenthümlichkeit, daſs der Krystall ohne hemiëdrische Flächen viel gröſser als der andere war, dieser dagegen bedeutend verlängert war. Die Umstände der Krystallisation waren bei beiden genau gleich.

Um diese Thatsache zu bestätigen und sorgfältiger zu studiren, nahm ich eine gewisse Anzahl Krystalle von sehr verschiedenem Wuchs, und maſs ihre linearen Dimensionen mit einer Theilmaschine; dann lieſs ich sie wachsen, die einen in reiner, die andern in unreiner Mutterlauge, und maſs sie abermals mit aller möglichen Genauigkeit. So erlangte ich die Gewiſsheit, daſs in der reinen Mutterlauge das Wachsen in der Breite das in der Länge etwas übertrifft; während in der unreinen Mutterlauge, welche die secundäre Gestalt abändert, das Wachsen in der Länge bedeutender ist als das in der Breite.

Nun kann man fragen, ob nicht der Einfluſs der fremden Materien zur unmittelbaren Folge hätte, die Wachsthumsverhältnisse der Krystalle, je nach ihren verschiedenen Dimensionen, zu modificiren durch individuelle Molecular-Attractionen, welche sie im Innern der Flüssigkeit herbeiführen; und die Veränderung in den secundären Gestalten wäre das Resultat von Unterschieden, die in der Art des Wachsens veranlaſst worden.

Wenn diese Vermuthung gegründet ist, muſs es möglich seyn, die secundären Formen eines Krystall durch eine angemessene Störung seiner Bildungsgesetze zu modificiren. Es giebt bei dieser Hypothese keine reelle Unverträglichkeit zwischen dem Zustand einer Flüssigkeit und der Combination der durch sie veranlaſsten einfachen Formen; vielmehr würde diese Unverträglichkeit existiren zwischen der der Flüssigkeit angehörigen Wachsthumsweise und dieser oder jener bestimmten secundären Form, solchergestalt, daſs, wenn man z. B. mittelst eines gehörigen Kunstgriffs die Wachsthumsweise des doppelt-apfelsauren Ammoniaks im reinen Wasser störte, man müſste machen können, daſs es inmitten dieser Flüssigkeit, die unter normalen Umständen niemals hemiëdrische Flächen liefert, dieselben annähme.

Wenn wir auf die eben erwähnten Versuche über das Wachsen zerbrochener Krystalle zurücksehen, so ist es leicht zu erkennen, daſs dadurch wirksame Mittel zur Abänderung der Wachsthumsweise der Krystalle gegeben sind. Die Arbeit an den abgebrochenen Theilen ist sehr lebhaft, und der Krystall gelangt schnell wieder zur Regelmäſsigkeit, dabei den Erfordernissen der allgemeinen Arbeit Genüge leistend. Das heiſst: Die Wachsthumsweise ist an dem kranken Theil eine ganz andere als an dem gesunden. Denn der Krystall kann nicht durch eine gewöhnliche und regelmäſsige Arbeit aus einer willkührlichen Unregelmäſsigkeit in eine bestimmte Regelmäſsigkeit übergehen. Folglich müssen wir auf diesen Bruchflächen eine Wiederherstellungsweise der Flächen antreffen, die bei regelmäſsigen Krystallen nicht vorkommt, und dieselben Flächen müssen

verschwinden, sobald der Krystall seine frühere Regelmäfsigkeit wieder angenommen hat. Diefs ist nun genau, was geschieht. Bricht man vom nicht hemiëdrischen, doppelt-apfelsauren Ammoniak eine Ecke weit ab, und legt den verstümmelten Krystall in reine Mutterlauge, die niemals Hemiëdrie giebt, so sieht man, während der ganzen Zeit der Ausbesserung des Bruchs an den vorspringenden Theilen desselben eine oder mehre hemiëdrische Flächen und andere secundäre Flächen, die diesen Charakter nicht haben. Allein man sieht keine Spur mehr davon, sobald die Ecke wieder hergestellt ist, d. h. sobald diese die normale, der reinen Flüssigkeit angehörige Wachsthumsweise wieder angenommen hat.

Ich habe versucht die wechselseitige Beziehung zwischen der Wachsthumsweise und der Natur der secundären Flächen noch directer festzustellen. Wir haben gesehen, dafs das doppelt-apfelsaure Ammoniak in unreiner Mutterlauge hemiëdrisch wird und sich mehr in der Länge als in der Breite vergröfsert; während es in einer Mutterlauge, die keine Hemiëdrie giebt oder sie fortnimmt, mehr in der Breite als in der Länge wächst. Nun legte ich in reine Mutterlauge des Bimalats einen nicht hemiëdrischen Krystall, auf dessen Seitenflächen ich kleine Streifen von Metallfolie (*papier métallique*) geklebt und dessen untere und obere Zuschärfungen ich abgespalten hatte, — zwei Umstände, welche das Wachsen in Breite vernichten, das in Länge aber vergröfsern, folglich den Krystall in die Umstände bei einer unreinen Flüssigkeit versetzen mufsten. Am andern Morgen hatte der Krystall seine Regelmäfsigkeit wieder angenommen und an den vier Ecken waren die hemiëdrischen Flächen angedeutet. Dieser demonstrative Versuch ist delicat. Er verdient mit Sorgfalt verfolgt zu werden; und man mufs gewissermafsen die Entstehung der kleinen hemiëdrischen Flächen auf der That ertappen.

Unverkennbar unterstützen alle diese Versuche stark die Idee einer innigen Abhängigkeit zwischen der Wachsthumsweise der Krystalle und der Natur ihrer secundären Flächen.

Ameisensaurer Strontian. — Ich habe versucht, diese Resultate anzuwenden auf die Lösung einer sehr interessanten, mit der krystallographischen Geschichte des Quarzes verknüpften Aufgabe. Mehre Jahre vor den Beobachtungen des Hrn. Marbach über das chlorsaure Natron[1]) entdeckte ich einen Körper, der in seinen physischen und krystallographischen Eigenschaften die gröfsten Analogien mit dem Quarz besitzt. Das ist der ameisensaure Strontian.

Die Krystallisation des Quarzes bietet nämlich Schwierigkeiten mehr als einer Art dar, besonders in Betreff des Gesetzes der Wechselbeziehung zwischen der molecularen Unsymmetrie und der Hemiëdrie.

1. Sehr viele Quarzkrystalle tragen keine plagiëdrische Flächen.

2. Man findet Individuen, wo gewisse Ecken rechtsliegende plagiëdrische Flächen tragen, und andere Ecken linksliegende.

3. Es giebt gewisse Individuen, wo sich an einer selben Ecke beide Arten von Flächen zeigen.

Ich habe nachzuweisen gesucht, dafs diefs nur Zufälligkeiten der Krystallisation sind; allein da der Quarz nicht zu Lösungen und abgeänderten Krystallisationen geeignet ist, so glaubte ich, dafs die Frage gröfstentheils beantwortet werden könnte, wenn man am ameisensauren Strontian dieselben Anomalien wie am Quarz studirte und an diesem Salze zeigte, dafs sie nur Effecte von Zufälligkeiten sind. Das habe ich mit Hülfe der zuvor auseinander gesetzten Resultate und allgemeinen Experimentirweisen gethan.

Bemerkungen des Hrn. Sénarmont.

Ich habe das Wort verlangt, um einige vereinzelte Thatsachen kennen zu lehren, die aus meinen Versuchen hervorgehen und nicht ohne Analogie sind mit mehren der Beobachtungen, von denen Hr. Pasteur so eben der Akademie ein vollständiges System vorgelegt hat.

1) Ann. Bd. 99. S. 451.

Ich wünsche übrigens damit nicht eine Frage der Priorität, selbst nicht der Simultanität, zu erheben. Die von Hrn. Pasteur erhaltenen Resultate, die von Hrn. Marbach entdeckten Thatsachen[1]), gehören ihren Urhebern vollständig und unzweifelhaft an.

Nur sey es mir erlaubt, daran zu erinnern, dafs ich vor langer Zeit Versuche über die Krystallisation angestellt und der Akademie mitgetheilt habe (*Compt. rend. T. XXXVIII* 1854 *p.* 102). Sie hatten unter anderem zum Zweck, einige der Ursachen aufzusuchen, welche ein Salz veranlassen, vorzugsweise bald die eine, bald die andere der sein Krystallsystem ausmachenden Formen anzunehmen. Ich mufs hinzusetzen, dafs ich auf diesen Theil meiner Untersuchungen hauptsächlich durch die sehr sonderbaren Versuche des Hrn. Lavalle (*Compt. rend. T. XXXVI,* 1853 *p.* 493) gerieth, welcher ziemlich ähnliche Beobachtungsmittel wie ich anwandte[2]).

Ich operirte mit verschiedenen Salzen, mit Alaunen, salpetersauren und schwefelsauren Salzen. Um ihre normale Entwickelung zu modificiren, verfuhr ich so, dafs ich sie bald abbrach, oder mit dem Messer, der Feile oder auf einer matten Glasplatte abstutzte, bald entweder diese künstlichen Abstutzungen oder gewisse Flächen, Ecken oder Kanten mit Kupferstecherfirnifs, Modellirwachs oder Fett überzog.

Diese Verletzungen oder theilweise Entwickelungs-Hindernisse bewirkten meistens ein Wachsen in bestimmter Richtung oder ein Entstehen von mehr oder weniger deutlichen Flächen oder von gewissen Unregelmäfsigkeiten, in offenbarer Beziehung zu jenen Hindernissen. Ich mufs jedoch sagen, dafs ich eine allgemeine und sichere Regel zwischen diesen Wirkungen und Ursachen nicht habe auffinden können. Diese Wirkungen sind ohne Zweifel das complexe Resultat mehrerer coëxistirender Kräfte; sie va-

1) Ann. Bd. 99, S. 491.

2) Auch Marchand hat am chromsauren Kali ähnliche Beobachtungen gemacht (Erdmann's Journ. Bd. XXII (1841) S. 460.)

riiren auch, wie die Wachsthumsweise, durch Dazwischenkunft bekannter und unbekannter Einflüsse einer ganz anderen Ordnung, z. B. nach Zusammensetzung der Mutterlaugen. Diese Zusammensetzung scheint bisweilen die Formen der geometrischen Hüllen zu modificiren durch eine Modification der inneren Structur der Krystalle; so scheinen Octaëder in gewissen Fällen constituirt durch Juxtaposition wachsender dreiseitiger Lamellen parallel ihren Flächen; in anderen Fällen durch abnehmende vierseitige Lamellen parallel den Würfelflächen. Wählt man Krystalle, welche man sich vergröfsern lassen kann, indem man sie successiv in Lösungen von chemisch isomorpher, aber doch verschiedener Zusammensetzung bringt, so tritt diese innere lamellare Structur sehr deutlich hervor, wenn man ihre Flächen mit einem geeigneten Reagenz befeuchtet.

Aus allen Versuchen, die ich unternahm, ging demnach hervor, dafs die an sich interessanten Thatsachen mir schienen desto schwieriger unter gemeinsame Regeln gebracht werden zu können als man sie vervielfältigte, und bisher habe ich solche Gesetze nicht zu entdecken vermocht. Das ist der Grund, der mich abgehalten hat, die Akademie weiter von meinen Versuchen zu unterhalten.

Aus demselben Grunde halte ich es für unnütz, in ein längeres Detail einzugehen; das Vorstehende wird hinreichen, zu zeigen, worin sie mit denen des Hrn. Pasteur oder Hrn. Marbach übereinkommen oder davon abweichen. Ich wiederhole übrigens, dafs ich diesen geschickten Beobachtern von ihren Rechten nichts entziehen will. Ich wünsche blofs, Versuche, die seit lange begonnen sind, fortsetzen zu können, und wünsche nicht weniger, dafs auch sie dieselben mit den ihnen eigenen Ideen fortsetzen mögen.

XIV. *Ueber den Magnetismus und das elektrische Leitungsvermögen des Kaliums und Natriums; von Hrn.* Lamy.

(*Compt. rend. T. XLIII, p.* 693.)

Mehre Physiker haben gesucht eine Beziehung zu entdecken zwischen dem Atomgewicht oder dem Atomvolum der Körper und einigen ihrer physischen Eigenschaften, wie Dichtigkeit, Krystallform, Siedpunkt, specifischem Magnetismus u. s. w. In Bezug auf diese letzte Eigenschaft nimmt man gewöhnlich an, dafs die stärkst magnetischen Metalle das kleinste Atomvolum haben, die schwächst magnetischen das gröfste.

Um zu erfahren, welchen Grad von Zutrauen man dieser Hypothese schenken könne, entwarf ich eine Tafel enthaltend: die Namen der vorzüglichsten Metalle, ihre Dichtigkeiten, ihre gegenwärtig für die genauesten gehaltenen chemischen Aequivalente, und die Quotienten dieser letzteren durch die zweiten, d. h. die Zahlen, die ihre Atomvolume vorstellen. Aus dieser Tafel ergiebt sich zuvörderst, dafs es viele Ausnahmen von dem vermeintlichen Gesetze giebt, und ferner, dafs das Natrium und besonders das Kalium viel diamagnetischer seyn müfste als selbst das Wismuth. Diese letztere Folgerung war zu wichtig, als dafs sie mich nicht hätte zu prüfenden Versuchen veranlassen sollen.

Nach Faraday würden Kalium und Natrium diamagnetisch seyn. Allein, ungeachtet der imponirenden Autorität dieses so berühmten Physikers, mufs ich sagen: meine Versuche beweisen im Gegentheil, dafs sie schwach magnetisch sind. Ich habe alle mögliche Vorsicht getroffen, um die Gegenwart von Eisen in den untersuchten Substanzen zu vermeiden, und immer habe ich im Moment des Schliefsens der Kette eines Ruhmkorff'schen Elektromagnets eine starke Abstofsung beobachtet (herrührend von der Entstehung inducirter Ströme in der influencirten Masse),

auf welche eine deutliche und bleibende Anziehung folgte, wenn der Elektromagnet das Maximum seines magnetischen Gleichgewichts erreicht hatte. Die Anziehung fand statt bei einem Kaliumkügelchen, welches aus stark diamagnetischem Kali mittelst der Säule gewonnen war und zwar direct, ohne Dazwischenkunft von Quecksilber. Gleich große Kügelchen von Kupfer und Silber wurden, unter gleichen Umständen, von den Magnetpolen abgestoßen.

Meine Versuche scheinen also festzustellen, daß Kalium und Natrium, wirklich magnetisch sind, zwar schwach, aber in allen Proben, die ich mir verschaffen konnte, unzweifelhaft. Wären sie übrigens schwach diamagnetisch, wie Faraday angegeben hat, so würde bei ihnen die Relation zwischen den Atomvolumen und dem specifischen Magnetismus sich nicht bestätigt finden.

Rotationsbewegung vermöge magnetischer Induction in den Metallen Kalium, Natrium, Kupfer, Silber, Gold u. s. w. — Die Wirkung des Elektromagnets auf Kalium oder Natrium bedingt im Augenblick des Entstehens oder Verschwindens der Magnetisirung eine starke Abstoßung oder Anziehung in Folge der Erzeugung von in der Masse inducirten Strömen. Allein ein noch sonderbareres, gleichfalls auf magnetische Induction zu beziehendes Phänomen, von dem ich nicht weiß, daß es angegeben sey, ist die Rotation, welcher man eine beliebig gestaltete Masse dieser Metalle durch successives Oeffnen und Schließen der Kette des Elektromagnets geben kann. Folgendes ist kurz die Thatsache.

Bringt man eine Kugel oder einen Würfel von Natrium, Kupfer, Silber u. s. w, in irgend einen Theil des Magnetfeldes, ausgenommen die Verticalebene, welche die Polflächen in zwei gleiche Theile theilt, so tritt immer eine Rotation ein, sobald man den Commutator hin und her bewegt, und dadurch den Strom schließt, unterbricht oder umkehrt. Diese Rotation ist nicht continuirlich, sondern intermittirend, wie die successiven Unterbrechungen, durch die sie entsteht; sie geht immer von der Linken zur Rechten, wenn die Masse neben der Person ist, dessen Hand den Commutator bewegt, geht dagegen von der Rechten zur Lin-

ken, wenn die Masse sich hinter der mittleren Verticalebene des Magnets befindet. Eine Folge von Oeffnungen und Schliefsungen des Stromes, ohne Umkehrung desselben, erzeugt gleichfalls Rotationen, aber weniger kräftige als wenn man den Strom zugleich unterbricht und umkehrt.

Unter dem Einflufs dieser successiven Magnetisirungen und Entmagnetisirungen kann man die grofse Kupferröhre des Ruhmkorff'schen Apparats auf mehre Minuten in Rotation versetzen und dadurch dem Aufhängedraht eine solche Torsion geben, dafs die Masse, bei Aufhören der elektrischen Wirkung, in eine rasche entgegengesetze Umdrehung geräth. Diefs Rotationsphänomen ist im Grunde sehr verwickelt, und es scheint mir schwer, beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft eine genügende geometrische Erklärung davon zu geben.

Elektrisches Leitungsvermögen des Natriums und Kaliums. Da bei den Metallen die Induction innig mit der Elektricitätsleitung verknüpft zu seyn scheint, so mufste man glauben, dafs Natrium und Kalium, bei welchen die Inductionsphänomene so entschieden hervortreten, gute Elektricitätsleiter seyen.

Kalium und Natrium wurden in Glasröhren von 1 bis 2 Millim. Durchmesser zu dünnen Stangen ausgegossen oder nach Art der Bleiröhren, zu Draht gezogen. Als Beobachtungsmethode befolgte ich, mit einigen kleinen Abänderungen, diejenige, welche die HH. Pouillet und E. Becquerel bei ihren Untersuchungen über die Elektricitätsleitung der Metalle beschrieben haben. Die Empfindlichkeit meines Apparats erlaubte leicht den Widerstand eines Silberdrahts von 1 Millim. Länge und 0,237 Millim. Durchmesser wahrzunehmen. Nach den von mir erhaltenen Zahlen würde das Natrium in der Reihe der Leiter hinter den besten, Silber, Kupfer, Gold, und vor Zinn, Zink und Eisen stehen. Das Kalium, welches ich beständig etwas weniger gut leitend wie das Natrium fand, würde auch noch vor dem Eisen stehen. Verschiedene Phänomene haben mir gezeigt, dafs diese Metalle auch gute Wärmeleiter sind.

XV. *Schreiben an Hrn. Prof. G. Magnus vom Prof. Buff.*

Das folgende Schreiben habe ich bereits Mitte Mai d. J. empfangen. Ich habe dasselbe indeſs nicht so verstanden, daſs ich es an die Redaction dieses Journals befördern sollte, sonst würde ich dieſs gleich damals zu thun nicht unterlassen haben.

Berlin d. 29. December 1856. G. Magnus.

Gieſsen d. 11. Mai 1856.

— Mit sehr groſsem Eifer habe ich Ihre letzten hydraulischen Untersuchungen studirt. Sie hatten für mich neben der so vollständigen Ausführung und Entwicklung ihres experimentellen Theils noch ein ganz besonderes Interesse aus dem Grunde, weil ich mich selbst früher mit diesem Gegenstande beschäftigt habe, wiewohl ich, einige Andeutungen in meinem Lehrbuche der Physik (S. 139) abgerechnet, nichts darüber bekannt gemacht habe. Diese Umstände mögen mir zur Entschuldigung dienen, daſs ich mir erlaube, einem in diesen Dingen so erfahrenen Beobachter einige Bemerkungen vorzulegen, Erfahrungen betreffend, die Ihnen zwar keineswegs entgangen sind, auf welche Sie aber gleichwohl bei der Erklärung der Gestalt des Strahls nicht diejenige Rücksicht genommen haben, die sie, nach meiner Ansicht, zu verdienen scheinen. Ich ziele hierbei hauptsächlich auf die Thatsache, daſs das aus Oeffnungen in dünner Wand strömende Wasser, auch bei wagerechtem Ausflusse, das Maximum seiner Geschwindigkeit erst auſserhalb der Mündung erhält.

Wenn man Wasser durch eine Oeffnung ausströmen läſst, die genau kreisförmig in die dünne Wand eingeschnitten ist, so steht die Axe des Strahls winkelrecht auf der Fläche der Oeffnung. Strömt es aber durch zwei kreisförmige Oeffnungen nahe bei einander, so convergiren beide Strahlen und können sogar in einigem Abstande von der Wand zusammenstoſsen. Schlieſst man die eine Oeffnung mit dem Finger, so stellt sich der aus der an-

dern hervorgehende Strahl sogleich wieder winkelrecht; dergestalt, dafs man durch ein periodisches Schliefsen der einen Oeffnung ein sehr in die Augen fallendes Hin- und Herschwanken des freien Strahls herbeiführen kann. Der Grund dieser Erscheinung ist einleuchtend; er beruht auf der bereits im Innern des Behälters beginnenden Seitenbewegung. Zwischen den beiden Oeffnungen ist diese Seitenbewegung, nämlich die mit der Fläche der Oeffnung gleichlaufende Bewegung der Wassertheile, begreiflich verringert, so mufs ein Uebergewicht des Seitendrucks von der entgegengesetzten Seite entstehen. Wird die Wandfläche zwischen beiden Oeffnungen ausgeschnitten, so fällt die Seitenbewegung von dieser Stelle her jetzt ganz aus; der Druck, welcher die beiden Randstrahlen gegen einander treibt, kann denkbarer Weise dadurch nur vermehrt werden. In ähnlicher Weise werden die Wassertheile ringsum von allen Punkten des Randes einer Oeffnung gegen das Innere des Strahls getrieben. So lange das Wasser noch nicht zum Ausflusse gekommen ist, findet diese Seitenbewegung, wie ich vermuthe, von allen Punkten des Randes mit gleicher Stärke statt. Aufserhalb aber tritt eine Veränderung ein, sobald die Oeffnung nicht genau kreisförmig ist. Die Seitengeschwindigkeit an verschiedenen Punkten des Umfangs des Strahls wird dann ungleich, und zwar *in Folge des zusammengesetzten Einflusses der Capillarthätigkeit (Oberflächenspannung) und der aufserhalb der Oeffnung eine kurze Strecke noch wachsenden Geschwindigkeit.*

Vermöge der Capillarität umgiebt sich der ausfliefsende Strahl mit einer dem flüssigen Inhalte genau sich anschliefsenden, elastischen Haut, die man gleichsam als einen Fortsatz der Behälterwand betrachten kann und deren Spannung sich überall mit dem von Innen wirkenden Druck ins Gleichgewicht zu setzen strebt.

Dafs die Geschwindigkeit im Sinne des Ausflusses ihr Maximum erst vor dem Behälter erreicht, ist selbstverständlich, da der Strahl seinen Durchmesser vermindert.

Die flüssigen Theile, die sich zu einem gewissen Zeitpunkte im verjüngten Querschnitte des Strahls befinden, müssen nothwendig eine gröfsere Geschwindigkeit angenommen haben, als dieselben Theilchen kurz vorher besafsen, da sie die Fläche der Oeffnung verliefsen. Während dieses Zeitabschnittes mufsten sie also auch fortdauernd dem beschleunigenden Drucke des Wassers ausgesetzt geblieben seyn. Eine Bedingung, welcher nur eben dadurch genügt werden konnte, dafs vermöge der durch die Capillarspannung beschleunigten Seitenbewegung die ausströmenden Theile in demselben Verhältnisse, als ihre Geschwindigkeit sich vermehrte, gegen die Axe des Strahls geprefst wurden, so dafs zwischen den aufeinander folgenden Schichten von ungleicher Geschwindigkeit gleichwohl keine Lücken entstehen konnten. Die Gestalt, welche der aus kreisrunden Oeffnungen fliefsende Strahl in der Nähe der Mündung annehmen mufs, läfst sich nach diesen Bedingungen berechnen. Wirklich habe ich hiernach ein kurzes Mundstück construiren lassen, bei dem also der Einflufs der Capillarität an allen Punkten durch die Theile einer festen Wand ersetzt wurde. Die Ausflufsmenge betrug unter verschiedenen Druckhöhen 98 Proc. der sogenannten theoretischen Ausflufsmenge.

Die Capillarspannung, welche den Theilchen des ausfliefsenden Strahls eine beschleunigte Bewegung, winkelrecht gegen seine Axe einprägt, ist bei Strahlen von kreisförmigem Querschnitte an allen Punkten des Umfangs gleich. So ist es nicht bei eckigen und unregelmäfsig gestalteten Ausmündungen. Bei allen diesen entspricht der stärkste Seitendruck immer denjenigen Theilen des Umfangs, welche die kleinsten Krümmungshalbmesser besitzen. Bei viereckigen Oeffnungen z. B. geht der stärkste Druck von den Ecken aus. Dieses Uebergewicht der Oberflächenspannung mufs an den Stellen, an welchen es vorhanden ist, nothwendig eine Abplattung, aber, unter gewöhnlichen Umständen, eben so nothwendig an den Punkten des geringeren Drucks eine Anschwellung und somit einen rasch anwach-

senden Gegendruck zur Folge haben. Sehr starke Oscillationen können dadurch, wenigstens bei solchen Strahlen, deren Dimensionen nach verschiedenen Richtungen keine sehr grofse Verschiedenheit zeigen, wie bei quadratischen Strahlen, nicht zu Stande kommen. Der erwähnte Gegendruck durch Anschwellung fehlt, oder sein Eintreffen verspätet sich doch bei dem aus viereckigen Oeffnungen in *dünner Wand* ausfliefsenden Strahl, weil hier die Capillarthätigkeit nicht nur Oscillationen bis zur endlichen Herstellung des Gleichgewichts der Oberflächenspannung, sondern zugleich eine Zusammenziehung bewirkt. Meine Meinung ist, dafs die mit der Abplattung an den Ecken zusammengehende Bewegung ungehinderter stattfindet, weil die von den Ecken aus in das Innere des Strahls getriebenen Theilchen Platz finden, ohne sogleich eine Anschwellung an den Seiten des Vierecks bewirken zu müssen. Auf diese Weise wird eine einseitige Geschwindigkeitszunahme der gegen den Ausflufs winkelrechten Bewegung an allen Punkten stärkster Krümmung herbeigeführt.

In kurzer Zusammenstellung möchte die folgende Auffassung dem Vorgang am meisten entsprechen: Die eigenthümlichen Gestalten der Strahlen sind wesentlich Capillarphänomene, begünstigt oder modificirt durch die erst aufserhalb der Oeffnung zu ihrem gröfsten Werthe anwachsenden Ausflufsgeschwindigkeit.

Ich wünsche diese Bemerkungen gerade durch Ihre freundliche Vermittelung dem Urtheile der Physiker übergeben zu können, weil ich dieselben als einen nicht ganz unwichtigen Zusatz zu der Erklärung Ihrer Versuche betrachte, als eine Art Ergänzung, durch welche der *Widerstand*, den Sie als eine der beiden Hauptursachen der Gestalt des Strahls bezeichnen, erst seine rechte Bedeutung erhält.

XVI. *Ueber die optischen Eigenschaften durchsichtiger Körper unter der Wirkung des Magnetismus; von Hrn. Verdet.*

(*Compt. rend. T. XLIII, p.* 529.)

Mehre Physiker haben zwischen der durch den Magnetismus bewirkten Drehung der Polarisationsebene und den verschiedenen physikalischen Eigenschaften durchsichtiger Körper Beziehungen angegeben. Bei Anführung der Versuche des Hrn. Bertin macht Hr. De la Rive im ersten Bande seines *Traité de l'électricité* die Bemerkung, daſs im Allgemeinen die Drehung desto stärker sey als der Brechungsindex höher ist. Zwei Substanzen indeſs, die Hr. Bertin in der seiner Abhandlung beigefügten Tafel erwähnt [1]), machen eine Ausnahme, nämlich Alkohol und Aether, die bekanntlich lichtbrechender sind als Wasser, und die dennoch unter Einfluſs des Magnetismus die Polarisationsebene des Lichts um einen bedeutend geringeren Winkel drehen als dieses. Ich hatte beim Beginn meiner Arbeit besonders im Auge, die Tragweite der Regel des Hrn. De la Rive zu ermitteln, da sie mir aus verschiedenen Gründen, die anzuführen hier überflüssig wäre, als ziemlich gegründet erschien. Zu dem Ende maſs ich den Brechungsindex einer ziemlich groſsen Zahl von Substanzen und verglich alsdann die Wirkung, welche sie zwischen den Polen eines Elektromagnets auf das polarisirte Licht ausübten. Um nur wohl bestimmte und leicht von gleicher Dicke zu erhaltende Substanzen anzuwenden, arbeitete ich mit Flüssigkeiten und besonders mit Salzlösungen. Die Gesammtheit meiner Versuche war der erwähnten Regel nicht günstig; vielmehr glaube ich daraus schlieſsen zu können, daſs es eine Relation zwischen dem Brechungsvermögen und dem, was ich, Kürze halber, *magnetisches Drehungsvermögen* nennen will, nicht

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III T. XXIII, p.* 5 (Ann. Bd. 75, S. 420).

giebt. Folgende Tafel enthält die Resultate einer gewissen Zahl von Versuchen, wo die Regel des Hrn. De la Rive sehr sichtbar fehlerhaft ist.

	Mittlerer Brechungs-index.	Vollständige Drehung[1]) bei einer Dicke von 44mm.
Destillirtes Wasser	1,334	4° 0'
Lösung v. Salmiak, verdünnt	1,359	4 45
» » Zinnchlorür, verdünnt	1,364	5 27
» » Salmiak, concentirt	1,370	5 29
» » kohlensaur. Kali	1,371	4 21
» » Chlorcalcium	1,372	4 55
» » Zinnchlorür, verdünnt	1,378	6 10
» » Zinkchlorid	1,394	5 57
» » Zinnchlorür concentrirt	1,424	8 16
» » salpetersaur. Ammoniak.	1,448	3 44
Flüssiger Chlorkohlenstoff $C_2\ Cl_5$	1,466	5 12

Hr. Bertin hat gefunden, dafs gewisse Substanzen, nämlich salpetersaures Ammoniak und schwefelsaures Eisenoxydul, indem sie sich in Wasser lösen, das magnetische Drehvermögen der Auflösung schwächen. Hr. E. Becquerel hat eine analoge Beobachtung am Eisenchlorür gemacht und er glaubt schliefsen zu dürfen, dafs im Allgemeinen die durch den Einflufs des Magnetismus bewirkte Drehung der Polarisationsebene sich umgekehrt verändere wie die Magnetkraft der Körper. Die von Hrn. E. Becquerel beigebrachten Versuche erlauben indefs nicht, diefs Gesetz als absolut zu betrachten. Man sieht nämlich, dafs, wenn die Drehung des Wassers durch 10 vorgestellt wird, die zweier ungleich concentrirter Lösungen von Eisenchlorür durch 9 und 3 ausgedrückt werden, und die einer Lösung vom schwefelsauren Nickeloxyd durch 13,5, oder anders gesagt, dafs zwei der drei magnetischen Auflösungen eine schwächere, und die dritte eine stärkere Drehung als das

1) Ich nenne *vollständige Drehung* den Unterschied zweier Azimute der Uebergangsfarbe die zwei entgegengesetzten Stromrichtungen entspricht.

Wasser hervorbringen. Die ungemeine Schwäche der Drehung einer concentrirten Lösung des Eisenchlorürs, verbunden mit der Beobachtung des Hrn. Bertin am schwefelsauren Eisenoxydul, scheint indefs anzudeuten, dafs es bei den Eisenverbindungen eine eigenthümliche Wirkungsweise giebt, die näher studirt zu werden verdient.

Ich habe eine gewisse Zahl von Eisenoxydul- und Eisenoxydsalzen (Chloriden, Sulfaten, Nitraten) in Wasser gelöst und gefunden, dafs das Drehvermögen ihrer Lösung allemal geringer war als das des Wassers. Allein noch mehr: Wenn man, mit Berücksichtigung der Dichte und der Zusammensetzung der Lösung, die Drehung berechnet, welche die darin enthaltene Wassermenge für sich bei gegebener Dicke hervorbringen würde, so findet man beständig eine gröfsere als beobachtet wurde. Der Vorgang ist also ein solcher, wie wenn das gelöste Eisensalz ein umgekehrtes Drehungsvermögen wie das Wasser besäfse.

Ich nahm mir vor, zu untersuchen, ob diese Hypothese die wahre Erklärung der Phänomene enthalte, und glaube diefs bewiesen zu haben. Nach vielen und fruchtlosen Versuchen, mir eine starre oder leicht schmelzbare Eisenverbindung zu verschaffen, welche bei einer Dicke von 1 bis 2 Centimetern hinreichend durchsichtig wäre und für sich keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübte, gelang es mir vollständig dadurch, dafs ich Eisensalze in Vehikeln wie Alkohol und Aether löste, welche sich mit einer ziemlich grofsen Menge des Salzes beladen und für sich ein so schwaches magnetisches Drehvermögen besitzen, dafs über die Richtung des Drehvermögens der Verbindung kein Zweifel bleibt. So habe ich durch Vermischung von 8 Grm. Eisenchlorid mit 32 Grm. rectificirten Aether eine stark braunroth gefärbte, aber vollkommen klare Flüssigkeit erhalten, welche unter Einflufs des Magnetismus die Polarisationsebene nach der Linken dreht, unter Umständen, unter welchen Wasser und andere durchsichtige Substanzen sie nach der Rechten drehen, und so umgekehrt. Mit 32 Grm. Aether und nur 4 Grm. Chlorid erhielt ich eine

Flüssigkeit, die unter dem Einflufs des Elektromagnets, den ich zu meiner Verfügung hatte, fast keine Wirkung auf das polarisirte Licht ausübte. Die alkoholischen Lösungen gaben mir ganz ähnliche Resultate. Ueberdiefs ist leicht zu erkennen, dafs die ätherischen und alkoholischen Lösungen der alkalischen oder metallischen Salze sich im Allgemeinen wie die wäfsrigen Lösungen verhalten. Es ist also das im Aether oder Alkohol gelöste Eisensalz, dem man das eben beschriebene merkwürdige Phänomen zuzuschreiben hat, und man mufs daraus schliefsen, dafs die Eisensalze, unter Einflufs des Magnetismus eine umgekehrte Wirkung auf das polarisirte Licht ausüben, wie im Allgemeinen die durchsichtigen Substanzen.

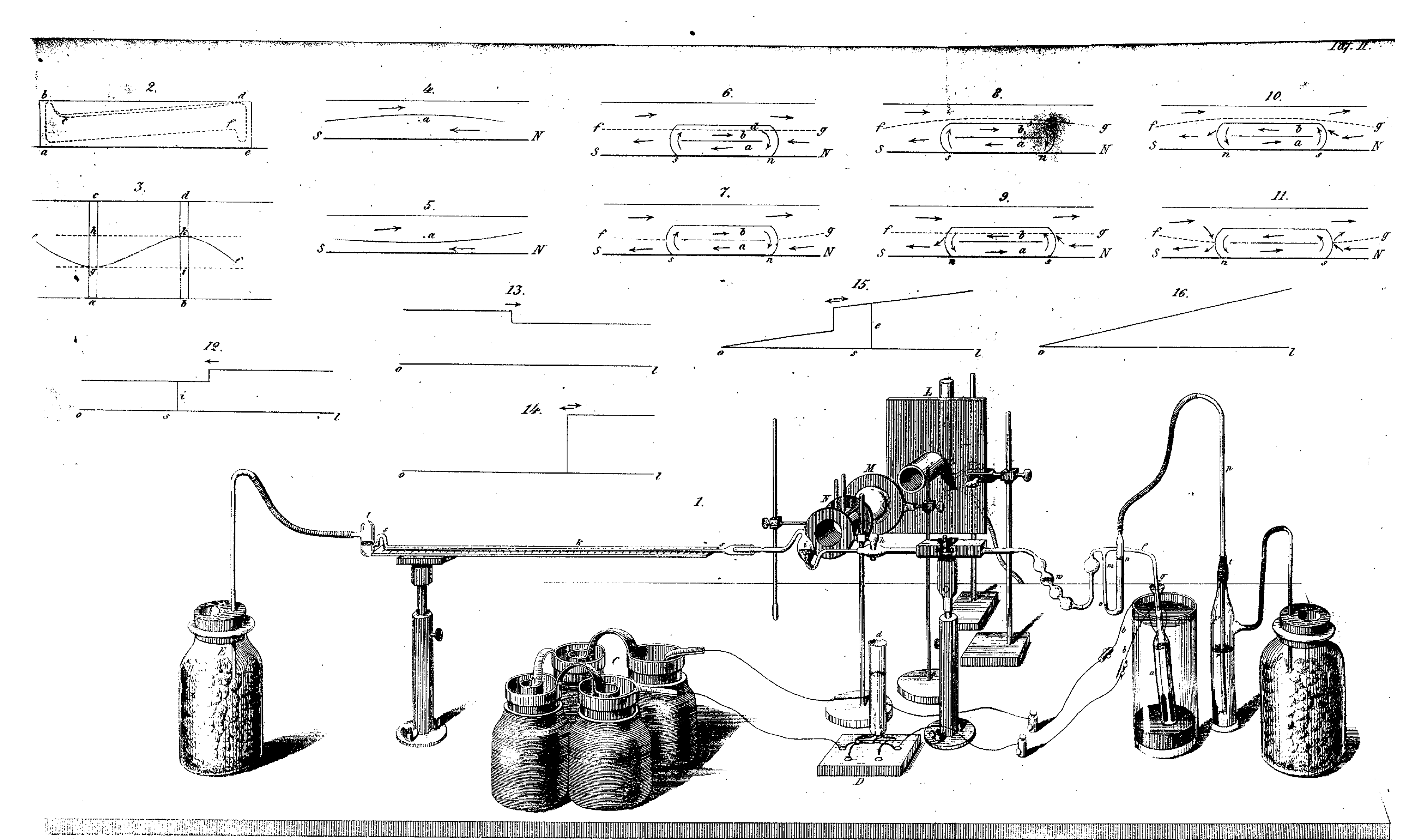
Ich schlage vor, das magnetische Drehvermögen des Wassers, des schweren Glases, des Schwefelkohlenstoffs und der meisten durchsichtigen Substanzen das *directe* zu nennen, und das der Eisensalze das *umgekehrte*.

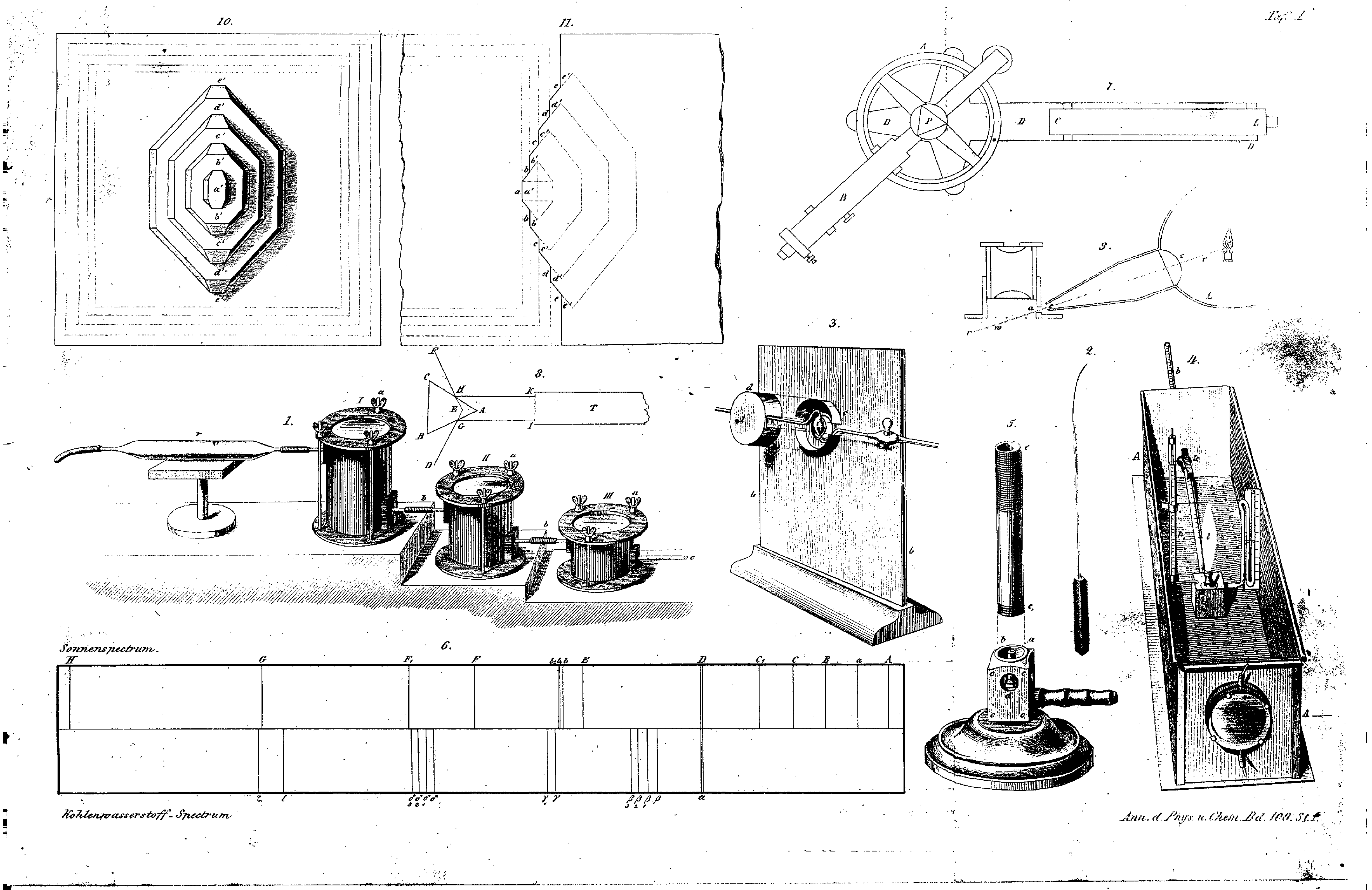
Es war natürlich sich zu fragen, ob andere magnetische Salze als die Eisensalze analoge Erscheinungen darbieten würden. Ich bin nur im Stande, über die Nickel- und die Mangansalze eine bestimmte Meinung auszusprechen. Ich habe einige derselben, das Sulfat, das Nitrat und das Chlorid von Nickel, so wie das Sulfat und Chlorür von Mangan untersucht, und gefunden, dafs ihre Lösungen ein directes Drehvermögen zeigen, welches sich dem des Wassers addirt. Sie weichen also in Nichts von den gewöhnlichen Metallsalzen ab. Ueber die Chrom- und die Kobaltsalze kann ich nichts Gewisses sagen. Diese Salze haben eine so grofse Färbekraft, dafs man nur sehr verdünnte Lösungen von ihnen bereiten kann, wenn man ihnen eine hinreichende Durchsichtigkeit lassen will. Dann ist aber der Einflufs der gelösten Salze sehr gering in Bezug auf den des Lösemittels, so dafs ich bisher mit den mir zu Gebote stehenden Apparaten die Richtung der Drehung nicht mit Sicherheit bestimmen konnte. Ich brauche wohl nicht zu bemerken, welche neue Schwierigkeit aus dem Gegensatz der optischen Eigenschaften der Eisen- und der Nickelsalze

für die Aufstellung einer Theorie der Phänomene hervorgeht. Jedenfalls ist es nicht möglich einfach zu sagen, daſs die Drehung der Polarisationsebene desto schwächer sey als die magnetische Capacität stärker ist, da man sieht, daſs magnetische Körper entgegengesetzte Drehvermögen darbieten.

Endlich habe ich die Lösung des salpetersauren Ammoniaks untersucht, da dieselbe, nach Hrn. Bertin, ein geringeres magnetisches Drehvermögen besitzt als das Wasser. Die Thatsache ist vollkommen richtig, aber sie muſs ganz anders ausgelegt werden als bei den Eisensalzen. Das salpetersaure Ammoniak ist so löslich, daſs man leicht Lösungen bereiten kann, die 60 bis 66 Salz auf 100 enthalten. Die magnetische Drehung der Polarisationsebene ist bei diesen Lösungen schwächer als bei reinem Wasser; allein sie ist viel stärker als die, welche die in der Lösung enthaltene Wassermenge für sich hervorbringen würde. Die Erfahrung lehrt also einfach, daſs in der Lösung das salpetersaure Ammoniak ein schwächeres Drehvermögen herbeiführt als das Wasser, aber eins von gleicher Richtung.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.




Taf. I.
Sonnenspectrum.
Kohlenwasserstoff-Spectrum
Ann. d. Phys. u. Chem. Bd. 100. St. 1.

1857. ANNALEN №. 2.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND C.

I. *Ueber die Leitungsfähigkeit für Elektricität von Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium und Strontium; mitgetheilt von G. Kirchhoff.*

Hr. Dr. Matthiefsen hat in meinem Laboratorium einige Messungen angestellt über die Leitungsfähigkeit für Elektricität von Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium und Strontium. Von diesen Metallen ist das Kalium schon vor 30 Jahren in Bezug auf seine Leitungsfähigkeit von Becquerel untersucht [1]); nach diesem Physiker soll die Leitungsfähigkeit des Kaliums zu der des Silbers bei der Temperatur von 0° in dem Verhältnifs von 1,7 : 100 stehen, während nach den Versuchen des Hrn. Dr. Matthiefsen dieses Verhältnifs das von 22,6 : 100 ist. Becquerel giebt das Verfahren, welches er eingeschlagen hat, nicht genau genug an, als dafs der Grund dieses grofsen Unterschiedes sich auffinden liefse. Neuerdings, nachdem Hr. Dr. Matthiefsen seine Versuche bereits beendigt, und die Resultate derselben bekannt gemacht hatte [2]), hat Hr. Lamy [3]) eine Notiz über die Leitungsfähigkeiten von Kalium und Natrium veröffentlicht. Derselbe giebt keine Zahlen für diese an, sondern bezeichnet nur die Stellung, die die beiden Metalle gegen einige andere in der Reihe haben, in der die Metalle nach der Güte der Leitung geordnet sind. Seine Angaben sind in Uebereinstimmung mit den Zahlen, die Hr. Matthiefsen gefunden hat.

Bei seinen Hauptversuchen hat dieser die oben genann-

1) *Ann. de chem. et de phys. T.* 32, *p.* 420.
2) *Phil. Mag. Sept.* 1856.
3) C. R. Bd. 43, S. 695 (6 Oct. 1856).

ten Metalle alle in Form von Drähten angewendet, die mit Hülfe einer Presse erhalten wurden. Die Presse bestand aus einem Stahlstücke, dessen Querschnitt in Fig. 1 Taf. III in natürlicher Gröfse dargestellt ist; in die, in eine feine, kreisrunde Oeffnung mündende Höhlung dieses Stückes wurde eine Quantität des zu untersuchenden Metalls gebracht, ein gleichfalls stählerner Piston eingesetzt, und dieser mit Hülfe eines Schraubstockes eingeprefst. Das Metall trat dann als Draht aus der feinen Oeffnung hervor. Bei Kalium, Natrium und Lithium durfte, der leichten Oxydirbarkeit dieser Metalle wegen, der Draht keinen Augenblick mit der atmosphärischen Luft in Berührung seyn; er wurde daher in einen Trog geprefst, der mit Steinöl gefüllt war, welches man, um es vollkommen trocken und frei von Sauerstoff zu erhalten, portionenweise über Stücken metallischen Natriums ausgekocht hatte. Die beim Pressen getroffene Anordnung ist Fig. 2 Taf. III dargestellt. Hier sieht man zwischen den Backen eines Schraubstockes zwei eiserne Balken, welche oben einander berühren; unten drückt der eine gegen den Piston, der andere gegen die Presse, welche in dem mit Steinöl gefüllten Troge sich befindet. Der zweite Balken ist mit einer Oeffnung versehen, durch welche der Draht hindurchgeht. Sobald durch diese der Anfang des Drahtes hervorgetreten war, wurde er mit einer Zange gefafst, und in eine Klemme gebracht, die aus zwei stark gegen einander federnden Stücken von Messingblech bestand, und Fig. 3 Taf. III in natürlicher Gröfse abgebildet ist; sie safs an einem mehrfach gebogenen Drahte, der von dem Holzklotz *i* getragen wurde. In dem Maafse, in dem der Draht sich verlängerte, wurde die Klemme verschoben, so dafs der Draht immer fast gerade blieb. Hatte derselbe die gewünschte Länge erhalten, so wurde er von der Presse abgeschnitten, diese entfernt, und das Ende in einer zweiten Klemme ähnlicher Art befestigt. Eine Glasplatte, die in dem Troge so angebracht war, dafs der Draht auf ihr ruhte, diente dazu, zu verhindern, dafs der Draht durch sein eigenes Gewicht sich ausdehnte, Diese Vorsicht war

beim Kalium bei der hohen Sommertemperatur, bei der einige Versuche angestellt wurden, sehr nöthig. Um den Zutritt des Sauerstoffs der Luft zu dem Steinöl so viel als möglich zu erschweren, wurde der Trog sogleich nach der Einklemmung des zweiten Drahtendes mit einer Glasplatte bedeckt. Um dieser die nöthigen Stützpunkte zu gewähren, war dem Querschnitt des Troges die in Fig. 4 Taf. III gezeichnete Gestalt gegeben. In derselben Figur ist auch dargestellt, wie die die Klemmen tragenden Drähte an dem Rande der Glasplatte vorbeigehen.

Bei Magnesium, Calcium und Strontium ist die Oxydirbarkeit nicht so grofs, dafs eine augenblickliche Berührung mit der Luft sehr zu fürchten war; dafür ist die Dehnbarkeit derselben aber auch so geringe, dafs es bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelang, Drähte von ihnen zu pressen. Es wurde dieses aber möglich, indem man die Presse, während mit Hülfe des Schraubstocks ein starker Druck auf den Piston ausgeübt wurde, durch eine Glasbläserlampe erhitzte, und, um die schnelle Ableitung der Wärme durch das Metall des Schraubstocks zu verhindern, zwischen dieses und die Presse eine Lage Asbest brachte. Auf diese Weise ist es Hrn. Matthiefsen selbst gelungen von Tellur, Wismuth und Antimon Drähte zu pressen. Bei dem Magnesium liefs man den Draht in eine mit Luft, bei dem Calcium und Strontium in eine mit Steinöl gefüllte Röhre treten, die so vor die Oeffnung der Presse gelegt war, dafs das Metall nur auf einem Wege von wenigen Millimetern mit der Luft in Berührung blieb. Hatte man in der Röhre einen Draht von gewünschter Länge, so wurde dieser mit der Röhre in den mit Steinöl gefüllten Trog gebracht, unter dem Oel aus der Röhre gezogen, an den Enden blank geschabt und mit diesen in den Klemmen befestigt.

Bei der Messung des Widerstandes des Drahtes wurde eine Methode benutzt, die auf dem, auch der Wheastone'schen Methode zu Grunde liegenden Principe beruht, auf dem Principe nämlich: dafs, wenn man vier Drähte mit ein-

einander verbindet wie die vier Seiten eines Vierecks, in die eine Diagonale des Vierecks eine Kette, in die andere ein Galvanometer einschaltet, die Nadel dieses keinen Strom anzeigt, wenn die Widerstände jener vier Drähte eine Proportion bilden. Den einen von den vier Drähten bildete der zu untersuchende Draht, den zweiten ein aus reinem Silber bestehender Normaldraht, den dritten und vierten die Theile eines auf einer Holzleiste ausgespannten Kupferdrahtes, die von einander abgegränzt waren durch ein an einem Bleiklotze befestigtes Stück Kupferblech, das mit seiner Kante sich auf dem Drahte längs einer Scale verschieben liefs, und mit dem einen Ende des Drahtes eines Galvanometers in Verbindung war. Man suchte die Stellung des Kupferbleches auf, bei der das Galvanometer keinen Strom anzeigte; es mufste dann das Verhältnifs der Widerstände des zu untersuchenden Drahtes und des Normaldrahtes gleich seyn dem Verhältnifs der Längen der beiden Theile, in welche der ausgespannte Draht durch das Kupferblech getheilt war.

Die Anordnung der Apparate bei der Widerstandsmessung ist in Fig. 5 Taf. III dargestellt. Auf der Holzleiste A sind nahe der Mitte zwei Klemmschrauben, a und a', befestigt; diese halten die beiden Enden eines ungefähr 1^{mm} dicken Kupferdrahtes, der fast die doppelte Länge als die Leiste hat, auf der oberen Fläche derselben um die beiden Holzsäulen s und s' geschlagen und stark ausgespannt ist. Auf der Leiste ist eine Theilung angebracht, an der man den Punkt ablesen kann, in welchem der Draht von dem Kupferbleche b berührt wird, das durch eine Spirale mit dem Galvanometer G in Verbindung gesetzt ist. In der Nähe der Klemmschraube a ist auf den ausgespannten Draht in c ein Draht gelöthet, dessen eines Ende in das Quecksilbernäpfchen g taucht, während das andere zu dem einen Pole der Kette K geführt ist. Ein gleicher Draht ist in der Nähe der zweiten Klemmschraube in c' angebracht; das eine Ende desselben taucht in das Quecksilbernäpfchen g', das andere ist zu dem zweiten Pole der Kette

geleitet. In demselben kleinen Brette, in dem die Quecksilbernäpfchen g und g' sich befinden, sind noch zwei andere, f und e, vorhanden, welche mit jenen die Ecken eines Quadrats bilden. Mit f ist das eine Ende des Normaldrahts in Verbindung gesetzt. Dieser Draht ist auf ein Holzbrettchen gewunden, mit seinen Enden an zwei dicke Kupferdrähte gelöthet, die an das Brettchen befestigt sind und befindet sich in einem mit Steinöl gefüllten Glascylinder N. Der eine von diesen Kupferdrähten taucht in das Näpfchen f, der andere in das Näpfchen h. Von h und e sind zwei Kupferdrähte nach den Näpfchen i und k geführt, in deren Quecksilber die Drähte stehen, die die Klemmen tragen, welche den zu untersuchenden Draht halten. Von h ist überdiefs ein Draht zu dem noch freien Ende des Galvanometerdrahtes geleitet. Ueber dem Brette, welches die vier Näpfchen g, g', f, e enthält, ist ein Holzklotz gezeichnet, an welchem zwei zweimal rechtwinklig gebogene Drähte befestigt sind. Die vier nach unten gekehrten Enden dieser Drähte passen in die vier Näpfe, und können in dieselben entweder so eingesetzt werden, dafs e mit g und f mit g', oder so, dafs e mit g' und f mit g verbunden werden. Bei jeder von diesen beiden Stellungen des Commutators ist eine Combination der oben gedachten Art hergestellt; die Eckpunkte des Vierecks sind dabei: die Löthstellen c und c', der Punkt, in dem das Kupferblech den ausgespannten Draht berührt, und das Quecksilbernäpfchen h. Bei der Aenderung der Stellung des Commutators werden die beiden Zweige, von denen der eine den Normaldraht, der andere den zu bestimmenden Draht enthält, gegen einander vertauscht.

Die Scale an dem ausgespannten Drahte war so gelegt, dafs ihr Nullpunkt gleich weit von den Löthstellen c und c' abstand; ein Scalentheil war $6^{mm},75$, die Länge des Drahtes von dem Nullpunkte bis zu einer der beiden Löthstellen betrug 170,4 solcher Scalentheile. Es werde diese Zahl mit l bezeichnet; es sey ferner α_1 die Ablesung am Kupferbleche bei der richtigen Einstellung desselben für die

Stellung des Commutators, die mit 1 bezeichnet wurde, und α_2 die Ablesung für die Stellung 2 des Commutators; dann ist das Verhältnifs des Widerstandes des Zweiges, der den zu bestimmenden Draht enthält, zu dem Widerstande des Zweiges, in dem der Normaldraht ist,

$$= \frac{l+\alpha_1}{l-\alpha_1} \text{ oder } = \frac{l-\alpha_2}{l+\alpha_2}.$$

Bedeutet μ den Widerstand des Normaldrahtes, w den des zu untersuchenden Drahtes, a den Widerstand der Drähte, die mit jenem den einen Zweig bilden, b endlich den Widerstand der Drähte, die mit diesem den andern Zweig ausmachen, so ist also

$$\frac{w+b}{\mu+a} = \frac{l+\alpha_1}{l-\alpha_1} \text{ oder } = \frac{l-\alpha_2}{l+\alpha_2}.$$

Um mit Hülfe dieser Gleichungen aus dem beobachteten Werthe von α_1 oder α_2 w berechnen zu können, unter der Voraussetzung, dafs μ bekannt ist, war es nöthig durch vorläufige Versuche a und b zu bestimmen. Es geschah das, indem in die Klemmen, welche bei den Hauptversuchen die Drähte von Kalium, Natrium u. s. w. trugen, unter übrigens unveränderten Umständen Silberdrähte von gemessenen Längen eingeschaltet wurden, welche von demselben Stücke als der Normaldraht abgeschnitten waren. Bezeichen w' und w'' die Widerstände zweier solcher Drähte, α'_1 und α''_1 die entsprechenden Werthe von α_1, so hat man

$$\frac{w'+b}{\mu+a} = \frac{l+\alpha'_1}{l-\alpha'_1}$$

$$\frac{w''+b}{\mu+a} = \frac{l+\alpha''_1}{l-\alpha''_1}$$

Nimmt man als Einheit des Widerstandes den Widerstand von 1^{mm} des Normaldrahtes an, so kann man für μ, w', w'' die in Millimetern ausgedrückten Längen der drei Drähte setzen; aus den beiden Gleichungen lassen sich dann a und b berechnen. Bei den Versuchen mit Kalium, Natrium

und Lithium war in der festgesetzten Einheit des Widerstandes ausgedrückt:

$$\mu = 500{,}9 \qquad w' = 492{,}4 \qquad w'' = 594{,}2;$$

diese Zahlen gaben nämlich in Millimetern die Längen der drei Drähte an nach Abrechnung von 4^{mm} bei einem jeden, welche bei dem ersten eingelöthet, bei den beiden andern eingeklemmt waren. Es wurde gefunden:

$$\alpha'_1 = -3{,}15 \qquad \alpha''_1 = 11{,}55,$$

woraus sich ergiebt:

$$a = 59{,}4 \qquad b = 47{,}5.$$

Bei den Versuchen mit Calcium, Strontium und Magnesium benutzte man einen andern Normaldraht und andere Verbindungsdrähte; hier hatten also μ, a und b andere Werthe. War der Widerstand w in der bezeichneten Einheit bestimmt, so konnte hieraus und aus den Dimensionen des Drahtes das Verhältnifs seiner Leitungsfähigkeit zu der des Silbers berechnet werden. Es bezeichne λ seine Leitungsfähigkeit, L seine Länge in Millimetern ausgedrückt, δ seinen Durchmesser, v den Durchmesser des Normaldrahtes, s die Leitungsfähigkeit des Silbers bei der Temperatur, die der Normaldraht bei dem Versuche hatte, und die durch ein Thermometer gemessen wurde, das in dem Steinöl des Cylinders N sich befand; dann ist:

$$\lambda = \frac{v^2}{\delta^2} \frac{L}{w} s.$$

Setzt man die Leitungsfähigkeit des Silbers bei 0° C. = 100, so ist nach einer von Lenz [1]) gegebenen Formel bei der Temperatur von $t°$ C

$$s = 100 - 0{,}29254\,t + 0{,}000\,3776\,t^2.$$

Die Länge L wurde nach der Bestimmung des Widerstandes mit einem Stangenzirkel gemessen; der Durchmesser δ wurde bei den kalt geprefsten Metallen als gleich dem Durchmesser der Oeffnung der Presse angesehen, und dieser wurde mit Hülfe eines Mikroskopes gemessen; Bleidrähte, welche kalt mit derselben Presse dargestellt waren, zeigten einen Durchmesser, welcher mit der Offnung genau übereinstimmte; hierdurch schien es gerechtfertigt, die-

1) Pogg. Ann. Bd. 34, S. 433.

selbe Uebereinstimmung beim Kalium, Natrium und Lithium vorauszusetzen. Bei den heifs geprefsten Metallen, Calcium, Strontium und Magnesium wurde der Durchmesser direct unter dem Mikroskope gemessen, während der Draht unter Steinöl lag. Hier zeigte sich der Durchmesser des Drahtes immer kleiner als der der Oeffnung und merklich verschieden an verschiedenen Stellen. Das Mittel aus den an den beiden Enden gemessenen Dicken wurde in die Rechnung eingeführt.

Es folgt nun die Angabe der Beobachtungen, die mit verschiedenen Drähten angestellt sind. In den beiden ersten Columnen sind die Werthe von α_1 und α_2 aufgeführt; diese wären ohne störende Einflüsse gleich und entgegengesetzt gewesen; es wurde das arithmetische Mittel aus den absoluten Werthen bei der Rechnung benutzt; die dritte Columne giebt die Temperatur t des Normaldrahtes, die vierte die Temperatur T des der Untersuchung unterworfenen Drahtes nach Celsius'schen Graden an, die fünfte den Durchmesser δ in Millimetern, die sechste die Länge L ebenfalls in Millimetern, die siebente endlich die Leitungsfähigkeit λ, die für die Temperatur T gilt. Vorausgesetzt sind noch die Werthe von μ, a, b und ν.

$\mu = 500,9$ $a = 59,4$ $b = 47,5$ $\nu = 0,292^{mm}$

Kalium.

α_1	α_2	t	T	δ	L	λ
63,9	— 64,5	17,7	18,5	0,321	304,0	20,08
61,6	— 62,0	17,7	18,5	0,321	285,7	19,57
43,6	— 44,6	17,7	18,5	0,321	230,6	20,06
77,6	— 77,6	21,0	23,2	0,321	394,5	21,17
66,6	— 66,6	21,0	22,0	0,321	341,9	21,60
— 75,7	75,3	19,5	21,5	0,777	276,3	21,82
— 74,0	74,1	19,5	21,0	0,777	281,9	21,61

Natrium.

α_1	α_2	t	T	δ	L	λ
30,2	— 30,9	21,2	22,5	0,321	364,9	31,45
30,8	— 31,6	21,2	21,9	0,321	366,0	37,25
41,0	— 41,4	20,0	21,0	0,321	413,9	37,21
35,0	— 35,0	21,0	21,9	0,321	392,2	37,94
14,2	— 14,3	21,0	21,5	0,321	294,8	37,29

Lithium.

α_1	α_2	t	T	ϑ	L	λ
77,6	— 77,6	20,0	21,2	0,321	353,7	19,05
52,9	— 52,9	20,0	21,2	0,321	248,6	19,08
36,4	— 36,4	20,0	21,2	0,321	198,7	19,00
69,3	— 69,2	17,7	19,7	0,321	310,1	19,01
41,6	— 41,6	17,7	19,6	0,321	208,7	18,78

$\mu = 591{,}5$ $a = 10{,}3$ $b = 43{,}0$ $\nu = 0{,}319^{mm}$

Calcium.

α_1	α_2	t	T	ϑ	L	λ
—31,5	31,5	17,0	16,5	0,432	161,7	22,62
—44,6	44,6	17,0	16,5	0,432	126,4	21,23
—77,1	77,1	17,0	17,5	0,460	90,7	22,58

Strontium.

α_1	α_2	t	T	ϑ	L	λ
95,1	— 95,1	18,0	20,0	0,411	250,1	6,88
77,9	— 77,9	18,0	19,7	0,411	180,5	6,56
76,3	— 76,3	18,0	20,2	0,351	130,8	6,68

Magnesium.

α_1	α_2	t	T	ϑ	L	λ
—18,7	18,7	17,0	16,7	0,453	236,9	25,37
—45,2	45,3	17,0	16,7	0,453	169,2	26,08
—21,3	21,4	17,0	16,0	0,453	227,8	25,32
—11,8	11,8	17,8	16,7	0,319	171,4	25,10

Aus diesen Zahlen sind nun in der Weise die letzten Resultate gezogen, daſs aus den Werthen, welche für die Leitungsfähigkeit λ eines jeden Metalles gefunden sind, das Mittel genommen, und dieses als gültig betrachtet ist für das Mittel aus den Temperaturen T. Auf diese Weise hat sich ergeben: die Leitungsfähigkeit von Silber bei 0° C. = **100** gesetzt, ist die

von Natrium	bei	21°,7 C.	= 37,43
Magnesium	»	17 ,0 »	= 25,47
Calcium	»	16 ,8 »	= 22,14
Kalium	»	20 ,4 »	= 20,85
Lithium	»	20 ,0 »	= 19,00
Strontium	»	20 ,0 »	= 6,71.

Was das zu den Versuchen verwendete Material betrifft, so war das Kalium und Natrium das im Handel vorkommende, Lithium, Strontium und Calcium waren elek-

trolytisch nach der in den Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 94, S. 107 von Bunsen beschriebenen Methode dargestellt, das Magnesium endlich war gleichfalls elektrolytisch nach der von Hrn. Dr. Matthiefsen, *Chem. Soc. Qu. J.* 8 *p.* 107 beschriebenen Methode erhalten. Wenn die Metalle auch sicher nicht chemisch rein gewesen sind, so kann man doch nur unbedeutende Verunreinigungen bei ihnen vermuthen.

Es ist zu fürchten, dafs bei Kalium, Natrium und Lithium, namentlich bei den beiden ersten dieser Metalle, die Leitungsfähigkeit sich ein wenig zu klein gezeigt hat, defswegen, weil der Draht, bevor die richtige Einstellung bei der Widerstandsmessung gefunden war, etwas anlief, obwohl er unter ausgekochtem Steinöl sich befand. Die Oxydation des Drahtes ging continuirlich fort, und hatte einen merklichen Einflufs auf den Widerstand desselben, wie einige zur Untersuchung dieses Punktes angestellte Versuche lehrten. Es wurde nämlich der Widerstand eines Drahtes gleich nach seiner Befestigung in den Klemmen gemessen, dann nach 5, nach 10, nach 15 Minuten. In der folgenden Tabelle sind die abgelesenen Werthe von α_1 und die daraus berechneten von λ angegeben.

	Kalium		Natrium		Lithium	
Zeit	α_1	λ	α_1	λ	α_1	λ
0'	44,1	20,06	31,2	37,25	41,6	18,78
5	45,3	19,74	31,5	37,11	41,6	18,78
10	46,2	19,50	31,8	36,96	41,6	18,78
15	46,9	19,32	32,2	36,77	42,2	18,63
20			32,5	36,63	42,8	18,49
25					43,2	18,39

In der Veränderung des Widerstandes mit der Zeit, die durch diese Versuche gezeigt ist, liegt wahrscheinlich der hauptsächlichste Grund davon, dafs die absoluten Werthe von α_1 und α_2 in der früheren Tabelle bei Kalium und Natrium oft beträchtliche Unterschiede darbieten, bei den andern Metallen aber nicht.

Ein Umstand, der mehrere Versuche nutzlos gemacht hat, möge noch erwähnt werden. Es fehlte einige Male die gute metallische Berührung zwischen den Drahtenden und den Klemmen; der Widerstand erschien dann viel zu grofs, aber fortwährend schwankend, so dafs die Nadel des Galvanometers nicht auf dem Nullpunkt blieb; sie schlug bald nach dieser, bald nach jener Richtung aus, und ihre Unruhe wurde besonders grofs, wenn der Trog, in dem der Draht sich befand, durch leise Schläge erschüttert wurde.

Kalium und Natrium hat Hr. Dr. Matthiefsen auch in Beziehung auf die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur untersucht, und zwar sowohl im festen, als im geschmolzenen Zustande. Zu diesen Versuchen wurde das Metall in eine weite Thermometerröhre gebracht. An zwei Stellen, bei *a* und *b*, Fig. 6 Taf. III, war die Röhre vor der Glasbläserlampe aufgetrieben, dann an jeder dieser Stellen ein kurzer Platindraht eingeschmolzen und an das eine Ende eine weitere Röhre angelöthet. Durch die so vorgerichtete Röhre wurde eine Zeit lang trocknes Wasserstoffgas hindurchgeleitet; bei *c* wurde ein Stück des Metalls eingeschoben, die ganze Röhre bei nahe horizontaler Lage erwärmt, bis das Metall schmolz, und nun, nachdem die Röhre geneigt war, das geschmolzene Metall dadurch, dafs bei *c* Wasserstoff eingeprefst wurde, in die enge Röhre bis zu deren Ende getrieben. Darauf wurden die beiden Enden der Röhre zugeschmolzen, über *a* und *b* zwei Stücke von Kautschukröhren gesteckt, durch die vorher Löcher quer hindurch gebrannt waren, die unteren Oeffnungen dieser Röhren mit Glasstäbchen verschlossen, und in die oberen Glasröhren gebracht. Diese wurden mit Quecksilber gefüllt und bildeten so Quecksilbernäpfe, in die die Zuleitungsdrähte zu tauchen waren. Die ganze Vorrichtung wurde in einen Trog gebracht, der mit Wasser oder einer Chlorcalciumlösung, je nach der Temperatur, die man erreichen wollte, gefüllt war. Es wurde die Flüssigkeit des Troges durch untergestellte Lampen sehr allmählich

erwärmt, dabei fortwährend umgerührt, und von Zeit zu Zeit, nach der bei den früheren Versuchsreichen benutzten Methode, der Widerstand des in der Röhre enthaltenen Metalldrahtes bestimmt. Gleichzeitig wurde der Stand eines in die Flüssigkeit tauchenden Thermometers abgelesen. Es war die Entfernung der beiden eingeschmolzenen Platindrähte gemessen, und der Querschnitt der Röhre bestimmt durch die Wägung der Quantität Quecksilber, welche eine gemessene Länge in ihr eingenommen hatte; es konnten hiernach aus den gefundenen Widerständen die Werthe der Leitungsfähigkeit berechnet werden. Es zeigte sich hierbei eine interessante Thatsache. Bei beiden Metallen nämlich ist in einiger Entfernung vom Schmelzpunkte, sowohl beim festen, wie beim flüssigen Zustande die Abnahme der Leitungsfähigkeit der Zunahme der Temperatur nahezu proportional, in der Nähe des Schmelzpunktes aber findet eine besonders schnelle Aenderung in der Leitungsfähigkeit statt. Diese Aenderung scheint beim Natrium eine sprungweise zu seyn, beim Kalium ist sie eine allmähliche. Der Gegensatz, den hierin die beiden Metalle zeigen, stimmt damit überein, daſs bei der Erwärmung das Kalium sich erweicht und allmählich in den flüssigen Zustand übergeht, das Natrium aber plötzlich seinen Agregatzustand zu ändern scheint [1]).

Die durch die Versuche gefundenen Werthe der Leitungsfähigkeit lassen sich genügend durch die folgenden Formeln darstellen, in denen λ die Leitungsfähigkeit, die von Silber bei $0^0 = 100$ gesetzt, t die Temperatur in Centigraden ausdrückt:

Kalium.

Für t zwischen 0 und 46,8:

$$\lambda = 20{,}14 - 0{,}0819\,t + 0{,}000235\,t^2,$$

für t zwischen 46,8 und 56,8:

$$\lambda = 668{,}26 - 40{,}402\,t + 0{,}83801\,t^2 - 0{,}0058155\,t^3,$$

für t zwischen 56,8 und 100:

$$\lambda = 13{,}35 - 0{,}03393\,t.$$

1) Vergl. Regnault, Pogg. Ann. Bd. 98, S. 411.

Natrium.

Für t zwischen 0 und 95,4:

$$\lambda = 32,54 - 0,1172\,t + 0,000127\,t^2,$$

für t zwischen 96,1 und 120:

$$\lambda = 23,38 - 07222\,t.$$

Das Kalium schmolz zwischen 46,8 und 56,8, das Natrium zwischen 95,4 und 96,1.

Die Curven Fig. 8 Taf. III stellen die durch diese Formeln ausgesprochene Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur dar. Die folgenden Tabellen geben die Unterschiede der beobachteten Werthe von λ und der nach diesen Formeln berechneten an.

Kalium.

t.	Beobacht.	Rechnung.	Unterschied.
0	20,14	20,14	0,00
9,8	19,41	19,36	— 0,05
15,8	18,90	18,91	+ 0,01
19,4	18,64	18,64	0,00
21,4	18,52	18,50	— 0,02
28,7	17,95	17;98	+ 0,03
36,8	17,41	17,45	+ 0,04
46,8	16,85	16,82	— 0,03
49,2	16,42	16,45	+ 0,03
52,7	15,38	15,35	— 0,03
54,2	14,38	14,36	— 0,02
55,4	13,43	13,22	— 0,21
56,0	12,24	12,62	+ 0,28
56,8	11,53	11,43	— 0,10
65,6	11,15	11,13	— 0,02
74,7	10,83	10,82	— 0,01
84,5	10,50	10,49	— 0,01
87,7	10,38	10,38	0,00
100	9,93	9,96	+ 0,03.

Natrium.

t.	Beobacht.	Rechnung.	Unterschied.
0	32,54	32,54	0,00
11,0	31,28	31,27	— 0,01
21,1	30,13	30,12	— 0,01
28,1	29,32	29,33	+ 0,01
33,5	28,77	28,76	— 0,01
40,2	28,07	28,04	— 0,03
46,5	27,38	27,37	— 0,01
52,3	26,72	26,76	+ 0,04
59,0	26,05	26,07	+ 0,02
65,8	25,40	25,39	— 0,01
72,1	24,74	24,75	+ 0,01
78,6	24,11	24,11	0,00
89,3	23,11	23,09	— 0,02
95,4	22,51	22,53	+ 0,02
96,1	16,60	16,44	— 0,16
96,6	16,38	16,40	+ 0,02
97,6	16,27	16,33	+ 0,06
103,6	15,84	15,90	+ 0,06
109,6	15,38	15,46	+ 0,08
120,2	14,76	14,70	— 0,06.

Eine Fehlerquelle, die von erheblichem Einflufs auf die so gewonnenen Resultate gewesen ist, liegt in der Zusammenziehung, die sowohl Kalium als Natrium beim Erstarren zeigen, und die beim letzteren namentlich grofs ist. In Folge dieser bildeten sich beim Abkühlen der Röhre, nach dem Einbringen des Metalls, in derselben leere Räume, welche den Querschnitt des Metalls verkleinerten, und daher die Leitungsfähigkeit zu klein erscheinen liefsen. Zuweilen dehnten sich beim Natrium diese leeren Räume über den ganzen Querschnitt aus, und unterbrachen so ganz die Leitung des elektrischen Stromes. Meistens gelang es dann aber die Leitung wieder herzustellen und die leeren Räume so klein als möglich zu machen, indem man die Röhre in einem Bade über den Schmelzpunkt des Metalls erwärmte, und sie dann schnell erkalten liefs. Je enger die Röhre

war, desto kleiner waren die leeren Räume im Verhältnifs zum Querschnitt, weil die Adhäsion des Metalls am Glase ihrer Bildung entgegenwirkte, und desto weniger war ein Zerreifsen des Metalls zu fürchten. Von den Röhren, mit denen die angegebenen Versuche angestellt sind, hat die das Kalium enthaltende einen Durchmesser von 0,446^{mm}, die das Natrium enthaltende einen Durchmesser von 0,368^{mm}; hier sind die Lücken zwar klein, aber noch sehr deutlich mit blofsem Auge wahrnehmbar. Der Einflufs, den dieselben auf die Bestimmung der Leitungsfähigkeit gehabt haben, läfst sich beurtheilen, wenn man die aus den Versuchen mit den geprefsten Drähten gefundenen Leitungsfähigkeiten vergleicht mit den aus diesen Versuchen für dieselben Temperaturen sich ergebenden. Dort war gefunden:

für Kalium $\lambda = 20{,}85$ wenn $t = 20{,}4$
für Natrium $\quad = 37{,}43 \qquad = 21{,}7$;

hier ergiebt sich für dieselben Temperaturen:

bei Kalium $\lambda = 18{,}56$
bei Natrium $\quad = 30{,}06$.

Darf man annehmen, dafs die Lücken bei Temperaturveränderungen sich nicht merklich ändern beim Kalium, so lange die Temperatur unter 46,8, beim Natrium, so lange sie unter 95,4 bleibt, so werden die für die Leitungsfähigkeit aufgestellten Ausdrücke, die bis zu diesen Temperaturen gelten sollen, von dem Einflufs der Lücken befreit, wenn man sie respective mit den Factoren:

$$\frac{20{,}85}{18{,}56} \text{ d. h. } 1{,}1233$$

und

$$\frac{37{,}43}{30{,}06} \text{ d. h. } 1{,}2451$$

multiplicirt. Dadurch erhält man für das Kalium:

$$\lambda = 22{,}62 - 0{,}0920\ t + 0{,}000263\, t^2$$

und für das Natrium:

$$\lambda = 40{,}52 - 0{,}1459\ t + 0{,}000158\, t^2.$$

Man kann annehmen, dafs nach der Schmelzung des Metalls die Lücken vollständig verschwunden sind, die für den flüssigen Zustand von Kalium und Natrium aufgestellten Gleichungen sind also nicht zu verändern. Zwischen den Temperaturen 46,8 und 56,8 ändern sich beim Kalium die Lücken; man kennt aber das Gesetz nicht, nach dem dieses geschieht, und man ist daher auch nicht im Stande, die für dieses Temperaturintervall aufgestellte Gleichung von dem Einflufs der Lücken zu befreien.

Matteucci hat gefunden, dafs beim Wismuth die Leitungsfähigkeit beim Schmelzen wächst[1]); Hr. Dr. Matthiefsen hat dieses Resultat bestätigt, indem er eine Methode angewandt hat, die der beim Kalium und Natrium benutzten ganz ähnlich war. Es steht dasselbe vielleicht mit der Zusammenziehung in Verbindung, die das Wismuth bei dem Schmelzen erleidet.

Um noch ein viertes Metall in derselben Hinsicht zu prüfen, untersuchte Hr. Matthiefsen das Rose'sche Metallgemisch. Die graphische Darstellung der hierbei gewonnenen Resultate gab eine Curve, welche der auf das Kalium bezüglichen ganz ähnlich war. Es bot sich bei dieser Gelegenheit die Veranlassung dar, auch geprefste Drähte von Rose'schem Metall auf ihre Leitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Dabei zeigte sich eine bemerkenswerthe Erscheinung. Wenn man nämlich einen geprefsten Draht von Rose'schem Metall allmählich erwärmt, dann abkühlen läfst, und bei steigender und bei abnehmender Wärme den Widerstand bei gewissen Temperaturen mifst, so findet man für dieselben Temperaturen dieselben Widerstände, sobald die Erwärmung nicht über 40° ungefähr gegangen ist; ist aber die Temperatur weiter gesteigert, so findet man durch die Erwärmung den Widerstand vergröfsert. Die so hervorgebrachte Vergröfserung des Widerstandes verringert sich allmählich, wenn der Draht sich selbst überlassen wird. Die Verringerung geht anfangs schnell, dann langsamer und lang-

1) *Ann. de chem. et de phys, Ser. III. T. 43, p. 472.*

samer vor sich, so daſs sich der Widerstand des Drahtes asymptotisch dem Werthe zu nähern scheint, den er vor der Erwärmung hatte. Bei einem Drahte, der bis 80° erhitzt war, waren noch 6 Wochen nach der Erwärmung Aenderungen in dem Widerstande merklich.

Die Möglichkeit, den Alkalimetallen und Erdmetallen die Form von Drähten zu geben, macht es leicht noch eine andere Eigenschaft derselben als die Leitungsfähigkeit für Elektricität zu bestimmen, nämlich ihre Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe. Hr. Dr. Matthiessen ist gegenwärtig mit Versuchen hierüber beschäftigt; ich werde mir später erlauben, die Resultate derselben mitzutheilen.

II. *Ueber die Bewegung der Elektricität in Drähten; von G. Kirchhoff.*

Ich habe versucht eine allgemeine Theorie der Bewegung der Elektricität in einem unendlich dünnen Drahte aufzustellen, indem ich gewisse Thatsachen, welche bei constanten elektrischen Strömen, und Strömen, deren Intensität sich nur langsam ändert, stattfinden, als allgemein geltend angenommen habe. Ich erlaube mir hier diese Theorie zu entwickeln, und ihre Anwendung auf einige einfache Fälle auseinander zu setzen.

Ich denke mir einen homogenen und überall gleich dicken Draht von kreisförmigem Querschnitt; auf der Mittellinie dieses Drahtes nehme ich einen festen und einen veränderlichen Punkt an; das Stück der Mittellinie zwischen beiden nenne ich s; durch den veränderlichen Punkt lege ich einen Querschnitt und bezeichne die Polarcoordinaten eines Punktes dieses Querschnitts in Beziehung auf ein Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt der Mittelpunkt ist, durch ϱ und ψ. Ich will die elektromotorische Kraft

berechnen, welche die beiden Elektricitäten in der Nähe des durch s, ϱ und ψ bestimmten Punktes nach der Längsrichtung des Drahtes zu trennen strebt. Diese Kraft rührt her zum Theil von vorhandener freier Elektricität, zum Theil von der Induction, die in Folge der Aenderungen der Stromstärke in allen Theilen des Drahtes stattfindet. In Beziehung auf den ersten Theil kann man von dem Coulomb'schen elektrostatischen Gesetze Gebrauch machen. Es bezeichne V die Potentialfunction der freien Elektricität in Bezug auf den betrachteten Punkt, also die Summe der einzelnen freien Elektricitätsmengen, eine jede dividirt durch ihre Entfernung von dem Punkte. Die Elektricitätsmengen sollen hierbei nach mechanischem Maafse gemessen seyn, d. h. Einheit der Elektricitätsmenge soll diejenige seyn, die auf eine gleiche Menge in der Einheit der Entfernung wirkend, die Einheit der Kraft ausübt. Ueberhaupt sollen alle Gröfsen, die in der Betrachtung vorkommen werden, Stromstärken, Widerstände u. s. w. nach mechanischem Maafse gemessen gedacht werden in der Weise, wie es Weber mehrfach in seinen elektrodynamischen Maafsbestimmungen angegeben hat. Es ist dann $-\frac{\partial V}{\partial s}$ die Kraft, mit der die freie Elektricität die Einheit positiver Elektricität in dem betrachteten Punkte nach der Richtung zu bewegen sucht, in der s wächst. Eben so grofs ist die Kraft, die auf die negative Elektricität in entgegengesetzter Richtung wirkt. Daher ist $-2\frac{\partial V}{\partial s}$ die auf die Einheit der Elektricitätsmenge bezogene, in dem betrachteten Punkte wirksame elektromotorische Kraft, die von der freien Elektricität herrührt.

Bei der Entwickelung des Werthes von V werde ich annehmen, dafs keine andere freie Elektricität auf den Draht wirkt als diejenige, die in ihm selbst sich befindet. Die Menge freier Elektricität, die zur Zeit t in dem Elemente des Drahtes enthalten ist, das dem Elemente der Mittellinie ds entspricht, werde ich durch $e\,ds$ bezeichnen;

es soll ds' ein zweites Element der Mittellinie seyn, und $e'ds'$ die Elektricitätsmenge, die in dem diesem entsprechenden Drahtelemente vorhanden ist. Ich denke mir ein Stück des Drahtes, dessen Mittelpunkt in ds liegt, und dessen Länge 2ε ist, wo ε eine Gröfse bedeuten soll, die als unendlich klein gegen die Länge des ganzen Drahtes, aber zugleich als unendlich grofs gegen den Radius seines Querschnittes betrachtet werden darf. Sobald das Drahtelement, in dem die Elektricitätsmenge $e'ds'$ sich befindet, aufserhalb dieses Stückes liegt, kann man bei der Berechnung von V seine Elektricität in der Linie ds' concentrirt, und den Punkt, auf den sich V bezieht, in der Linie ds liegend denken; es ist deshalb der Theil von V, der von dem ganzen Drahte mit Ausschlufs des gedachten Stückes herrührt,

$$=\int\frac{e'ds'}{r}$$

wo r die Entfernung der Elemente ds und ds' bedeutet, und wo die Integration über die ganze Mittellinie mit Ausschlufs des Stückes von der Länge 2ε auszudehnen ist. Was den von dem abgesonderten Stücke herrührenden Theil von V anbetrifft, so kann man diesen nur berechnen, wenn man die Vertheilung der freien Elektricität innerhalb eines Querschnitts kennt. Ich werde annehmen, dafs hier, wie bei einem constanten Strome und bei dem elektrischen Gleichgewicht, sich freie Elektricität nur an der Oberfläche befindet, und überdiefs, dafs ihre Dichtigkeit in allen Punkten der Peripherie eines Querschnitts dieselbe ist. Bezeichnet α den Radius des Querschnitts, so ist hiernach die Dichtigkeit der freien Elektricität in irgend einem Punkte der Oberfläche des gedachten Drahtstückes $=\frac{e}{2\pi\alpha}$; es ist daher, da man dasselbe seiner unendlich kleinen Länge wegen als gerade annehmen darf, der von ihm herrührende Theil von V

$$=\frac{e}{2\pi}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\int_{0}^{2\pi}\frac{dx'\,d\psi'}{\sqrt{x'^2+\alpha^2+\varrho^2-2\alpha\varrho\cos(\psi'-\psi)}}.$$

Es ist hier x' für $s'-s$ geschrieben, und ψ' bedeutet den Winkel zwischen dem nach einem Elemente der Drahtoberfläche gezogenen Radius und der Linie, von welcher aus der Winkel ψ gezählt wird. Führt man die Integration nach x' aus, und benutzt, dafs ε gegen α und gegen ϱ unendlich grofs ist, so findet man diesen Ausdruck

$$=\frac{e}{\pi}\int_0^{2\pi} d\psi' \left(\lg 2\varepsilon - \lg\sqrt{\alpha^2+\varrho^2-2\alpha\varrho\cos(\psi'-\psi)}\right)$$

d. h.

$$=2e\left(\lg 2\varepsilon - \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi} d\psi' \lg\sqrt{\alpha^2+\varrho^2-2\alpha\varrho\cos(\psi'-\psi)}\right)$$

Setzt man

$$\int_0^{2\pi} d\psi' \lg\sqrt{\alpha^2+\varrho^2-2\alpha\varrho\cos(\psi'-\psi)} = U,$$

so mufs die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{\partial U}{\partial\varrho} + \frac{1}{\varrho^2}\frac{\partial^2 U}{\partial\psi^2} = 0$$

erfüllt werden, weil die mit $d\psi'$ unter dem Integralzeichen multiplicirte Gröfse für jeden Werth von ψ' dieser Gleichung genügt; man sieht aber leicht, indem man als Veränderliche, nach der zu integriren ist, an Stelle von ψ' $\psi'-\psi$ einführt, dafs U von ψ unabhängig ist; es mufs also

$$\frac{d^2 U}{d\varrho^2} + \frac{1}{\varrho}\frac{dU}{d\varrho} = 0$$

seyn; hieraus folgt aber

$$U = C_1 \lg\varrho + C_2,$$

wo C_1 und C_2 zwei unbekannte Constanten bedeuten. Diese lassen sich leicht bestimmen, indem man ϱ unendlich klein gegen α annimmt; die Ausführung der Integration in dem Ausdrucke von U giebt dann

$$U = 2\pi \lg\alpha,$$

woraus folgt, dafs $C_1 = 0$ ist, und U für alle vorkommenden Werthe von ϱ diesen constanten Werth hat. Es ist

mithin der Theil von V, der von dem Drahtstücke 2ε herrührt,

$$= 2e \lg \frac{2\varepsilon}{\alpha},$$

und also

$$V = 2e \lg \frac{2\varepsilon}{\alpha} + \int \frac{e' ds'}{r} \qquad (1),$$

wobei die Integration über den ganzen Draht mit Ausnahme des Stückes 2ε auszudehnen ist.

Es handelt sich nun darum den Ausdruck zu bilden für die elektromotorische Kraft, die in dem betrachteten Punkte inducirt wird durch die Aenderungen der Stromintensität in allen Theilen des Drahtes.

Wenn in einem Leiterelemente, dessen Länge l' ist, die Stromintensität, die durch i' bezeichnet werden soll, sich ändert, so wird dadurch in einem zweiten Leiterelemente eine elektromotorische Kraft inducirt, die bezogen auf die Einheit der Elektricitätsmenge, nach Weber [1]),

$$= -\frac{8}{c^2} \frac{\partial i'}{\partial t} \frac{l'}{r} \cos\theta . \cos\theta'$$

ist, wo θ und θ' die Winkel bezeichnen, die die beiden Elemente bilden mit der von dem ersten nach dem zweiten gezogenen Linie, r die Länge dieser Linie und c die constante Geschwindigkeit, mit der zwei Elektricitätstheile gegen einander bewegt werden müssen, damit sie keine Kraft auf einander ausüben.

Für alle Theile des Drahtes mit Ausnahme des schon vorher betrachteten Stückes von der Länge 2ε kann man die elektrischen Ströme in der Mittellinie concentrirt sich denken; der Theil der gesuchten inducirten elektromotorischen Kraft, der von dem Drahte mit Ausschlufs des genannten Stückes herrührt, ist daher

$$-\frac{8}{c^2} \int \frac{\partial i'}{\partial t} \frac{ds'}{r} \cos\theta . \cos\theta'$$

wo i' die Intensität des Stromes bedeutet, der durch den Querschnitt des Drahtes an dem Orte von ds' fliefst, θ und θ'

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen 1846 S. 354 und 1856 S. 268.

die Winkel, die die Elemente ds und ds' mit der Linie bilden, die von diesem nach jenem gezogen ist, r die Länge dieser Linie, und wo die Integration über den ganzen Draht mit Ausschlufs des bezeichneten Stückes zuszudehnen ist.

In diesem Stücke darf man die Ströme nicht mehr in einer Linie concentrirt sich denken, dafür darf man sie aber als gerade und parallel mit ds betrachten. Durch den Anfangspunkt von ds' denke man sich einen Querschnitt des Drahtes gelegt, und bezeichne durch ϱ', ψ' die Polarcoordinaten eines Punktes desselben in Beziehung auf ein Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt der Mittelpunkt ist, und dessen Axe parallel der Linie ist, von der aus der Winkel ψ gerechnet wird; bedeutet dann J' die Stromdichtigkeit in dem durch ϱ' und ψ' bestimmten Punkte, so erhält man für den Theil der inducirten elektromotorischen Kraft, der von dem Drahtstücke 2ε herrührt, den Ausdruck:

$$-\frac{8}{c^2}\int_0^{\alpha}\int_0^{2\pi}\int_{-\varepsilon}^{+\varepsilon}\frac{\partial J'}{\partial t}\cdot\frac{\varrho'\,d\varrho'\,d\psi'\,x'^2\,dx'}{\left(x'^2+\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\psi'-\psi)\right)^{\frac{3}{2}}}$$

Da man J' als unabhängig von x' ansehen kann, so läfst sich die Integration nach x' leicht ausführen; benutzt man dabei, dafs ε unendlich grofs ist gegen alle Werthe von ϱ und ϱ', so findet man:

$$-\frac{16}{c^2}\int_0^{\alpha}\int_0^{2\pi}\frac{\partial J'}{\partial t}\varrho'\,d\varrho'\,d\psi'\left[\lg 2\varepsilon-1-\lg\sqrt{\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho\cos(\psi'-\psi)}\right].$$

Da aber

$$\int_0^{\alpha}\int_0^{2\pi}J'\varrho'\,d\varrho'\,d\psi'=i$$

ist, so ist dieser Ausdruck

$$=-\frac{16}{c^2}\Big[(\lg 2\varepsilon-1)\frac{\partial i}{\partial t}$$

$$-\int_0^{\alpha}\int_0^{2\pi}\frac{\partial J'}{\partial t}\varrho'\,d\varrho'\,d\psi'\lg\sqrt{\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\psi'-\psi)}\Big].$$

Es wird daher die ganze inducirte elektromotorische Kraft

$$= -\frac{8}{c^2}\frac{\partial W}{\partial t},$$

wenn man setzt:

$$W = \int i' \frac{ds'}{r}\cos\theta\cos\theta' + 2i(\lg 2\varepsilon - 1)$$
$$-2\int_0^\alpha\int_0^{2\pi} J'\varrho' d\varrho' d\psi' \lg\sqrt{\varrho^2 + \varrho'^2 - 2\varrho\varrho'\cos(\psi' - \psi)}.$$

Bei einem stationären elektrischen Strome ist die Stromdichtigkeit gleich dem Producte aus der, auf die Einheit der Elektricitätsmenge bezogenen, elektromotorischen Kraft in die Leitungsfähigkeit; ich mache die Annahme, dafs dasselbe auch stattfindet, wenn der Strom kein stationärer ist. Diese Annahme wird erfüllt seyn, wenn die auf die Elektricitätstheilchen wirkenden Kräfte, welche den Widerstand ausmachen, so mächtig sind, dafs die Zeit, während welcher ein Elektricitätstheilchen noch in Bewegung bleibt nach dem Aufhören von beschleunigenden Kräften in Folge der Trägheit, als unendlich klein angesehen werden darf selbst gegen die kleinen Zeiträume, welche bei einem nicht stationären elektrischen Strome in Betracht kommen. Nach dieser Annahme hat man, wenn k die Leitungsfähigkeit des Drahtes, J die Stromdichtigkeit in dem durch die Werthe von s, ϱ und ψ bestimmten Punkte zur Zeit t bedeutet, die Gleichung:

$$J = -2k\left(\frac{\partial V}{\partial s} + \frac{4}{c^2}\frac{\partial W}{\partial t}\right).$$

Aus diesem Ausdruck der Stromdichtigkeit J leite ich einen Ausdruck für die Stromstärke i ab, indem ich jenen mit $\varrho d\varrho d\psi$ multiplicire und in Bezug auf ϱ von 0 bis α, in Bezug auf ψ von 0 bis 2π integrire; da V von ϱ und ψ unabhängig ist, so erhalte ich, wenn ich

$$w = \frac{1}{\pi\alpha^2}\int_0^\alpha\int_0^{2\pi} W\varrho\, d\varrho\, d\psi$$

setze:

$$i = -2\pi k\alpha^2\left(\frac{\partial V}{\partial s} + \frac{4}{c^2}\frac{\partial w}{\partial t}\right) \quad (2).$$

Dabei wird:

$$w = \int i' \frac{ds'}{r} \cos\theta \cos\theta' + 2i(\lg 2r - 1)$$

$$-\frac{2}{\pi\alpha^2}\int_0^\alpha\int_0^{2\pi}\int_0^\alpha\int_0^{2\pi} J'\varrho' d\varrho' d\psi' \varrho d\varrho d\psi \lg \sqrt{\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\psi'-\psi)}.$$

Das Integral:

$$\int_0^{2\pi} d\psi \lg \sqrt{\varrho^2+\varrho'^2-2\varrho\varrho'\cos(\psi'-\psi)}$$

ist von derselben Form als das oben betrachtete und mit U bezeichnete: aus den dort angeführten Schlüssen folgt, dafs dasselbe $=2\pi\lg\varrho'$ ist, wenn $\varrho'>\varrho$, und $=2\pi\lg\varrho$, wenn $\varrho'<\varrho$. Mit $\varrho\,d\varrho$ multiplicirt und von 0 bis α integrirt giebt daher diesen Ausdruck:

$$\pi\alpha^2\left(\lg\alpha - \frac{\alpha^2-\varrho'^2}{2\alpha^2}\right).$$

Das dritte Glied in dem Ausdruck von w wird also, da

$$\int_0^\alpha\int_0^{2\pi} J'\varrho' d\varrho' d\psi' = i$$

gesetzt werden darf:

$$= -2i\lg\alpha + \int_0^\alpha\int_0^{2\pi} \frac{\alpha^2-\varrho'^2}{\alpha^2} J'\varrho' d\varrho' d\psi';$$

es ergiebt sich also:

$$w = \int i' \frac{ds'}{r}\cos\theta\cos\theta' + 2i\left(\lg\frac{2\varepsilon}{\alpha} - 1\right)$$

$$+\int_0^\alpha\int_0^{2\pi}\frac{\alpha^2-\varrho'^2}{\alpha^2} J'\varrho' d\varrho' d\psi'.$$

Das übrig gebliebene Doppelintegral kann nicht auf eine einfache Form zugeführt werden, da J' eine unbekannte Funktion von ϱ' ist; sein Werth aber kann vernachlässigt werden gegen das Glied $2i\left(\lg\frac{2\varepsilon}{\alpha}-1\right)$, und für dieses darf man setzen $2i\lg\frac{2\varepsilon}{\alpha}$, wenn nur die Dicke des

Drahtes klein genug ist gegen die Dimensionen der Figur, welche seine Mittellinie bildet; denn man wird dann ε so wählen können, dafs $\lg\frac{2\varepsilon}{\alpha}$ eine unendlich grofse Zahl, und ε doch noch unendlich klein gegen die Dimensionen der genannten Figur ist. Unter dieser Voraussetzung wird also:

$$w = 2i\lg\frac{2\varepsilon}{\alpha} + \int i'\frac{ds'}{r}\cos\theta\cos\theta', \quad (3)$$

wo die Integration über den ganzen Draht mit Ausschlufs des Stückes von der Länge 2ε auszudehnen ist.

Zu den Gleichungen 1, 2 und 3 zwischen den 4 Gröfsen i, e, V, w läfst sich noch eine vierte hinzufügen.

Durch den Anfangspunkt und den Endpunkt von ds denke man sich zwei Querschnitte gelegt; in den ersten tritt in der Zeit ds in das von beiden begränzte Drahtelement die Menge positiver Elektricität idt; durch den zweiten tritt in derselben Zeit aus dem Drahtelemente die Menge positiver Elektricität $\left(i + \frac{\partial i}{\partial s}ds\right)dt$; das Drahtelement verliert also in der Zeir dt an positiver Elektricität $\frac{\partial i}{\partial s}ds\,dt$; die negative Elektricitat strömt in gleichen Mengen durch beide Querschnitte in entgegengesetzter Richtung; das Drahtelement gewinnt also in der Zeit dt an negativer Elektricität so viel, als es an positiver verliert; seine freie Elektricität, d. h. der Unterschied seiner positiven und seiner negativen, verringert sich also in dem Zeitelemente um $2\frac{\partial i}{\partial s}ds\,dt$; diese freie Elektricität ist aber eds, und daher ist

$$2\frac{\partial i}{\partial s} = -\frac{\partial e}{\partial t}\text{[1]}. \quad (4).$$

1) Der Ableitung dieser Gleichung liegt die Vorstellung zu Grunde, dafs auch bei dem nicht stationären Strome durch jeden Querschnitt des Leiters gleichzeitig gleiche Mengen der beiden Elektricitäten in entgegengesetzter Richtung sich bewegen. Wollte man diese Vorstellung nicht festhalten, so würde aber die Gleichung doch noch gelten; man müfste dann

Die in den vier, mit Zahlen bezeichneten Gleichungen enthaltene Theorie will ich jetzt weiter entwickeln unter der Voraussetzung, dafs die Gestalt der Mittellinie des Drahtes der Art ist, dafs nie die Entfernung zweier Punkte derselben, zwischen denen ein endliches Stück des Drahtes liegt, unendlich klein ist. Es wird durch diese Voraussetzung der Fall ausgeschlossen, dafs Inductionsrollen sich in der Leitung befinden. Durch dieselbe vereinfachen sich wesentlich die Gleichungen 1 und 3.

Bezeichnet A den Ort des Elementes ds und bezeichnen B und C zwei Punkte, die auf den beiden Seiten in endlicher Entfernung von A auf dem Drahte liegen, so ist das Integral

$$\int \frac{e' ds'}{r},$$

ausgedehnt über den ganzen Draht mit Ausschlufs des Stückes BAC eine endliche Gröfse, also unendlich klein gegen $2e \lg \frac{2\varepsilon}{\alpha}$; es darf deshalb in der Gleichung 1 dieses Integral nur ausgedehnt werden über das Stück BAC mit Ausschlufs des Theiles 2ε. Bezeichnet man daher durch σ den Bogen zwischen A und einem variablen Punkte des Drahtes, so darf das genannte Integral gesetzt werden:

$$= \int_{\varepsilon}^{AB} \frac{e' d\sigma}{r} + \int_{\varepsilon}^{AC} \frac{e' d\sigma}{r}.$$

Die Gröfse $\frac{e'}{r}$ ist eine Function von σ, die sich dem Werthe $\frac{e}{\sigma}$ nähert, wenn σ sich der 0 nähert; die Integrale

$$\int_{\varepsilon}^{AB} \left(\frac{e'}{r} - \frac{e}{\sigma}\right) d\sigma \text{ und } \int_{\varepsilon}^{AC} \left(\frac{e_{\prime}}{r} - \frac{e}{\sigma}\right) d\sigma$$

haben daher endliche Werthe, denn die zu integrirende Function wird nie unendlich grofs; man darf deshalb für das in der Gleichung 1 vorkommende Integral auch setzen:

nur die Stromintensität definiren als das arithmetische Mittel aus den Mengen beider Elektricitäten, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters in entgegengesetzter Richtung gehen.

$$\int_{\varepsilon}^{AB}\frac{e\,d\sigma}{\sigma}+\int_{\varepsilon}^{AC}\frac{e\,d\sigma}{\sigma}$$

d. h. $$e\lg\frac{AB}{\varepsilon}+e\lg\frac{AC}{\varepsilon}.$$

Die Wahl der Längen AB und AC ist willkührlich, nur müssen dieselben endlich seyn gegen die Länge des Drahtes; man wird für beide die Hälfte dieser Länge setzen dürfen; bezeichnet man die ganze Länge durch l, so wird also die Gleichung 1:

$$V=2e\lg\frac{2\varepsilon}{\alpha}+2e\lg\frac{l}{2\varepsilon},$$

d. h.

$$V=2e\lg\frac{l}{\alpha}.$$

Durch Betrachtungen ganz derselben Art sieht man ein, dafs die Gleichung 3 eine ähnliche Form erhält; so wird:

$$w=2i\lg\frac{l}{\alpha}.$$

Diese Werthe von V und w sind in Gleichung 2 zu substituiren; thut man dieses, setzt der Kürze wegen

$$\lg\frac{l}{\alpha}=\gamma$$

und bezeichnet den Widerstand des ganzen Drahtes, d. h. die Gröfse

$$\frac{l}{k\pi\alpha^2}$$

durch r, so erhält man:

$$i=-4\gamma\frac{l}{r}\left(\frac{\partial e}{\partial s}+\frac{4}{c^2}\frac{\partial i}{\partial t}\right).$$

Aus dieser Gleichung, in Verbindung mit der Gleichung 4, nämlich

$$2\frac{\partial i}{\partial s}=-\frac{\partial e}{\partial t},$$

sind i und e als Functionen von s und t zu bestimmen.

Eine particuläre Lösung dieser Differentialgleichungen findet man, indem man

$$e = X \sin n s$$
$$i = Y \cos n s$$

setzt, wo n eine willkührliche Constante bezeichnet, und X und Y unbekannte Functionen von t bedeuten. Die Gleichungen werden hierdurch:

$$Y = -4\gamma \frac{l}{r}\left(nX + \frac{4}{c^2}\frac{dY}{dt}\right)$$
$$2nY = \frac{dX}{dt}.$$

Durch Elimination von Y ergiebt sich hieraus:

$$\frac{d^2X}{dt^2} + \frac{c^2 r}{16\gamma l}\frac{dX}{dt} + \frac{c^2 n^2}{2} X = 0.$$

Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung ist:

$$X = C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t},$$

wo C_1 und C_2 zwei willkührliche Constanten bedeuten, e die Basis der natürlichen Logarithmen ist, und λ_1 und λ_2 die Wurzeln der quadratischen Gleichung sind:

$$\lambda^2 - \frac{c^2 r}{16\gamma l}\lambda + \frac{c^2 n^2}{2} = 0.$$

Die Werthe von λ_1 und λ_2 sind demzufolge:

$$\frac{c^2 r}{32\gamma l}\left[1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{32\gamma}{c r \sqrt{2}} n l\right)^2}\right].$$

Um ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob diese Wurzeln reell oder imaginär sind, soll ein specieller Fall betrachtet werden. Es sey der Draht der Jacobi'sche Widerstandsetalon, dessen Widerstand Weber gemessen hat. Dieser Draht ist ein Kupferdraht von $7^m,620$ Länge und $0^{mm},333$ Radius. Der Werth von γ ist hiernach sehr nahe $= 10$. Den Widerstand desselben nach elektromagnetischem Maafse hat Weber [1])

$$= 598 \,.\, 10^7$$

gefunden bei Zugrundelegung von Millimeter und Sekunde als Einheiten der Länge und der Zeit. Um den Widerstand nach mechanischem Maafse, also den Werth von r,

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen 1850, S. 252.

zu finden, hat man diesen Werth mit $\frac{8}{c^2}$ zu multipliciren. Da nun, bei Benutzung derselben Einheiten [1]),

$$c = 4{,}39 \,.\, 10^{11}$$

ist, so ergiebt sich

$$r = 2{,}482 \,.\, 10^{-13}.$$

Es folgt hieraus

$$\frac{32\gamma}{rc\sqrt{2}} = 2070.$$

Die Gröfse n, welche noch unbestimmt galassen ist, soll später so gewählt werden, dafs nl ein Vielfaches von π ist. Es wird dann das negative Glied unter dem Wurzelzeichen in den Ausdrücken von λ_1 und λ_2 so grofs seyn gegen 1, dafs es als unendlich grofs wird betrachtet werden dürfen. Dieser Umstand bringt eine bedeutende Vereinfachung der Aufgabe hervor. Es soll im Folgenden nur der Fall untersucht werden, dafs derselbe Umstand stattfindet, d. h., dafs

$$\frac{32\gamma}{rc\sqrt{2}}$$

als unendlich grofs gegen 1 angesehen werden kann; es wird diese Voraussetzung um so näher erfüllt seyn, je kleiner der Widerstand des Drahtes bei gleichbleibendem Verhältnifs zwischen Länge und Radius ist; es wird aber dieser Widerstand noch beträchtlich gröfser als der des Jacobi'schen Drahtes seyn dürfen, ohne dafs die Resultate, zu denen wir gelangen werden, aufhören werden Gültigkeit zu besitzen.

Unter den gemachten Voraussetzungen werden die Werthe von λ_1 und λ_2

$$h \pm \frac{cn}{\sqrt{2}}\sqrt{-1},$$

wo der Kürze wegen

$$\frac{c^2 r}{32\gamma l} = h$$

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen (Weber und Kohlrausch) 1856, S. 264.

gesetzt ist. Durch Einführung neuer Constanten an Stelle von C_1 und C_2 kann man dann den Ausdruck von X auf die Form bringen:

$$X = e^{-ht}\left(A\cos\frac{cnt}{\sqrt{2}} + B\sin\frac{cnt}{\sqrt{2}}\right).$$

Dabei ergiebt sich

$$Y = -\frac{e^{-ht}}{2}\left\{\left(\frac{h}{n}A - \frac{c}{\sqrt{2}}B\right)\cos\frac{cnt}{\sqrt{2}} + \left(\frac{c}{\sqrt{2}}A + \frac{h}{n}B\right)\sin\frac{cnt}{\sqrt{2}}\right\}.$$

Ich werde voraussetzen, dafs für $t=0$, $i=0$, also auch $Y=0$ ist; diese Bedingung giebt:

$$B = \frac{A}{\frac{nc}{h\sqrt{2}}};$$

die Gröfse n soll, wie oben schon bemerkt wurde, einem Vielfachen von $\frac{\pi}{l}$ gleichgesetzt werden; es wird deshalb der Nenner des Ausdrucks von B gleich einem Vielfachen von

$$\pi \cdot \frac{c}{hl\sqrt{2}}$$

seyn; die hier mit π multiplicirte Gröfse ist aber

$$= \frac{32\gamma}{rc\sqrt{2}},$$

d. h. gerade die, von der vorausgesetzt wurde, dafs sie unendlich grofs wäre; es wird deshalb B unendlich klein gegen A seyn, und man wird setzen können:

$$X = A \cdot e^{-ht} \cdot \cos\frac{cnt}{\sqrt{2}}$$

$$Y = -\frac{c}{2\sqrt{2}}A\, e^{-ht}\sin\frac{cnt}{\sqrt{2}}.$$

Multiplicirt man diese Ausdrücke resp. mit $\sin ns$ und $\cos ns$ und setzt die Producte den Gröfsen e und i gleich, so erhält man eine particuläre Lösung der für e und i geltenden Differentialgleichungen. Diese Lösung läfst sich

dadurch verallgemeinern, dafs man in ihr zu s eine willkührliche Constante addirt: dadurch erhält man:

$$e = e^{-ht} \cos \frac{cnt}{\sqrt{2}} (A \sin ns + A' \cos ns)$$

$$i = -\frac{c}{2\sqrt{2}} e^{-ht} \sin \frac{cnt}{\sqrt{2}} (A \cos ns - A' \sin ns).$$

Eine particuläre Lösung von anderer Form, die ebenfalls der Bedingung genügt, dafs für $t = 0$ i verschwindet, ist:

$$e = a + bs$$

$$i = -\frac{c^2}{8h} b (1 - e^{-2ht}),$$

wo a und b zwei willkührliche Constanten bezeichnen. Dafs den beiden Differentialgleichungen hierdurch genügt wird, davon überzeugt man sich leicht, wenn man benutzt, dafs die eine durch die Einführung der Gröfse h die Gestalt erhält:

$$2hi = -\left(\frac{c^2}{4}\frac{\partial e}{\partial s} + \frac{\partial i}{\partial t}\right).$$

Man erhält eine Lösung, die man den anderweitigen Bedingungen der Aufgabe anpassen kann, wenn man e und i gleich Summen von particulären Lösungen der angegebenen Formen setzt.

Es soll nun der Fall näher betrachtet werden, dafs der Draht ein in sich zurückkehrender ist. In diesem Falle müssen e und i gleiche Werthe erhalten für $s = 0$ und für $s = l$, und zwar mufs dieses stattfinden, welches auch der Anfangspunkt von s seyn möge; das erfordert, dafs e und i Functionen von s sind, die periodisch sind um l; hierzu ist nöthig, dafs

$$b = 0 \text{ und } n = m\frac{2\pi}{l}$$

ist, wo m eine ganze Zahl bedeutet. Man hat daher für e und i die folgenden Ausdrücke:

$$e = e^{-ht} \sum_{1}^{\infty} A_m \cos m \frac{2\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t \,.\, \sin m \frac{2\pi}{l} s$$

$$+ a + e^{-ht} \sum_{1}^{\infty} A'_m \cos m \frac{2\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t \,.\cos m \frac{2\pi}{l} s$$

$$i = -\frac{c}{2\sqrt{2}} e^{-ht} \sum_{1}^{\infty} A_m \sin m \frac{2\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t \,.\cos m \frac{2\pi}{l} s$$

$$+ \frac{c}{2\sqrt{2}} e^{-ht} \sum_{1}^{\infty} A'_m \sin m \frac{2\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t \,.\, \sin m \frac{2\pi}{l} s$$

Die Constanten a, A, A' lassen sich nach dem Fourier'schen Satze bestimmen, wenn für $t=0$ e als Function von s gegeben ist. Die Lösung läfst sich aber noch auf eine andere Form bringen, welche deutlicher das Characteristische derselben zeigt.

Es sey für $t=0$

$$e = f(s);$$

die Ausdrücke unter den Summenzeichen in e und i forme man um nach den Gleichungen

$$\cos x \sin y = \tfrac{1}{2} \sin(y+x) + \tfrac{1}{2} \sin(y-x)$$
$$\cos x \cos y = \tfrac{1}{2} \cos(y+x) + \tfrac{1}{2} \cos(y-x)$$
$$\sin x \sin y = -\tfrac{1}{2} \cos(y+x) + \tfrac{1}{2} \cos(y-x);$$

wenn man dann erwägt, dafs die Function f nothwendig um l periodisch ist, so sieht man ein, dafs die Ausdrücke von n und i folgendermafsen sich schreiben lassen:

$$e = a + \tfrac{1}{2} e^{-ht} \left[f\left(s + \frac{c}{\sqrt{2}} t\right) + f\left(s - \frac{c}{\sqrt{2}} t\right) - 2a \right]$$

$$i = -\frac{c}{4\sqrt{2}} e^{-ht} \left[f\left(s + \frac{c}{\sqrt{2}} t\right) - f\left(s - \frac{c}{\sqrt{2}} t\right) \right].$$

Die Gröfse a ist dabei bestimmt durch die Gleichung:

$$a = \frac{1}{l} \int_0^l f(s)\, ds;$$

d. h. la ist die Menge freier Elektricität, die der ganze Draht enthält.

Der Ausdruck von e zeigt eine sehr merkwürdige Analogie zwischen der Fortpflanzung der Elektricität in dem Drahte und der Fortpflanzung einer Welle in einer gespannten Saite oder einem longitudinal schwingenden elastischen Stabe. Wenn $a=0$, d. h. die Gesammtmenge der freien Elektricität gleich 0 ist, so zerfällt, wie ich mich ausdrücken will, die Elektricität in zwei Wellen von gleicher Stärke, die in entgegengesetzten Richtungen mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{2}}$ durch den Draht laufen. Dabei nimmt die Dichtigkeit der Elektricität überall proportional mit e^{-ht} ab. Diese Abnahme ist aber im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Wellen eine sehr langsame. Die Zeit nämlich, welche eine jede von beiden Wellen zu einem Umlaufe gebraucht, ist $=\frac{l\sqrt{2}}{c}$, und daher das Verhältnifs der Dichtigkeiten der Elektricität an einem Punkte vor und nach einem Umlaufe das von

$$1 : e^{-\frac{hl\sqrt{2}}{c}};$$

dieses Verhältnifs ist aber unendlich wenig von 1 verschieden, da der Exponent von e der gemachten Voraussetzung gemäfs unendlich klein ist. Im Vergleich mit Geschwindigkeiten, welche unserer Anschauung zugänglich sind, wird freilich die Abnahme der elektrischen Dichtigkeit immer eine sehr schnelle seyn. Wäre der Draht der Jacobi'sche Widerstands-Etalon, so wäre $\frac{1}{h}$ sehr nahe gleich dem 2000sten Theile einer Sekunde; es würde mithin in diesem kurzen Zeitraume die elektrische Dichtigkeit in dem Verhältnifs von e : 1, d. h. von 2,7 : 1 abnehmen.

Wenn a nicht gleich 0 ist, oder die mittlere Dichtigkeit der Elektricität nicht gleich 0 ist, so ändert sich, wie der Ausdruck von e zeigt, der Ueberschufs der Dichtigkeit über die mittlere Dichtigkeit gerade so, als ob die letztere gleich 0 wäre.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elektrischen

Welle hat sich hier $=\frac{c}{\sqrt{2}}$ ergeben, also als unabhängig sowohl von dem Querschnitt, als von der Leitungsfähigkeit des Drahtes, als endlich von der Dichtigkeit der Elektricität; ihr Werth ist der von 41950 Meilen in einer Sekunde, also sehr nahe gleich der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume.

Wenn der Draht nicht ein in sich zurückkehrender ist, so darf die Gröfse b nicht gleich 0 seyn, und die Gröfsen n können andere Werthe als in dem betrachteten Falle haben; dafür sind für die Enden des Drahtes gewisse Gleichungen zu erfüllen, je nach den Bedingungen, denen die Enden unterworfen sind. Ist ein Ende isolirt, so mufs an diesem immer $i=0$ seyn; ist dasselbe mit der Erde in vollkommne Verbindung gesetzt, so mufs hier das Potential V, also auch e für alle Werthe von t verschwinden. Es hat keine Schwierigkeit, die Ausdrücke für e und i zu bilden für die Fälle, dafs beide Enden isolirt, beide mit der Erde verbunden sind, oder das eine isolirt, das andere mit der Erde in Verbindung gesetzt ist. Es zeigt sich dabei, dafs an einem Ende immer eine Reflexion der Welle, die es trifft, stattfindet; ist das Ende zur Erde abgeleitet, so ist mit der Reflexion eine Umkehrung der Welle verbunden, d. h. es geht negative Elektricität von demselben aus, wenn es von positiver getroffen wurde; an einem isolirten Ende findet die Reflexion ohne Umkehrung statt. Es entspricht also in gewisser Hinsicht das abgeleitete Ende dem festen Ende eines longitudinal schwingenden Stabes, das isolirte dem freien Ende des Stabes.

Es soll näher ein anderer hierher gehöriger Fall betrachtet werden. Es soll nämlich untersucht werden, wie sich die Elektricität in dem Schliefsungsdrahte einer galvanischen Kette bewegt, bevor der Strom ein stationärer geworden ist. Ich werde dabei voraussetzen, dafs der Widerstand der Kette unendlich klein gegen den des Schliefsungsdrahtes, und dafs der eine Pol derselben vollkommen zur Erde abgeleitet ist. Mit diesem soll der Anfang des Drah-

tes verbunden seyn mit dem andern das Ende desselben zur Zeit $t=0$ in Verbindung gesetzt werden. Man wird dann annehmen dürfen, dafs im Anfange des Drahtes, oder für $s=0$, das Potential immer gleich 0 ist, und im Ende, oder für $s=l$, immer einen constanten, von der elektromotorischen Kraft der Kette abhängigen Werth hat. Dieser Werth mufs, wenn K die elektromotorische Kraft bedeutet, $\frac{1}{2}K$ seyn. Die Bedingungen, denen die Ausdrücke von e und i genügen müssen, sind daher die folgenden;

Es mufs für

$$s=0 \qquad e=0$$
$$s=l \qquad e=\frac{1}{4\gamma}K$$
$$t=0 \qquad e=0$$

seyn.

Der ersten Bedingung wegen müssen die Gröfsen $A'=0$ seyn, und es mufs auch $a=0$ seyn. Da für $s=l$ e unabhängig von t seyn soll, so müssen die Gröfsen n der Bedingung genügen

$$\sin nl=0,$$

d. h. es mufs

$$n=m\frac{\pi}{l}$$

seyn, wo m eine ganze Zahl bedeutet. Damit überdiefs e für $s=l$ den angegebenen Werth annehme, mufs

$$b=\frac{1}{4\gamma l}K$$

gemacht werden.

Setzt man der Kürze wegen

$$\frac{\pi}{l}\frac{c}{\sqrt{2}}t=\tau$$

und

$$\frac{\pi}{l}s=\varphi,$$

so hat man hiernach für e die Gleichung:

$$e=\frac{K}{4\gamma l}s+e^{-ht}\sum_{1}^{\infty}{}^{m}A_m\cos m\tau\sin m\varphi.$$

Die Constanten A bestimmen sich durch die letzte Be-

dingung; nach dieser mufs für alle Werthe von φ zwischen 0 und π

$$\frac{K}{4\gamma\pi}\varphi = -\sum_1^\infty {}^m A_m \sin m\varphi$$

seyn; aber nach dem Fourier'schen Satze gilt zwischen denselben Gränzen die Gleichung:

$$\varphi = -2\sum_1^\infty {}^m (-1)^m \frac{1}{m} \sin m\varphi;$$

man hat daher zu setzen:

$$A_m = (-1)^m \frac{K}{4\gamma\pi}\frac{1}{m}.$$

Man erhält dadurch:

$$e = \frac{K}{4\gamma}\left\{\frac{s}{l} + \frac{2}{\pi} e^{-ht} \sum_1^\infty {}^m \frac{(-1)^m}{m} \cos m\tau \sin m\varphi\right\}.$$

Bildet man den entsprechenden Ausdruck von i und erinnert sich dabei an die Gleichung, durch welche h definirt worden ist, so findet man:

$$i = -\frac{K}{r}(1 - e^{-2ht}) - \frac{cK}{4\sqrt{2\gamma\pi}} e^{-ht} \sum_1^\infty {}^m \frac{(-1)^m}{m} \sin m\tau \cos m\varphi.$$

Es soll nun die Bedeutung dieser Ausdrücke entwickelt werden; zunächst die des Ausdruckes von i. Es kommt dabei vornehmlich darauf an, den Werth der in demselben vorkommenden Summe zu finden. In derselben soll φ als eine Constante angesehen, und sie als eine Function von τ betrachtet werden. Diese Function ist periodisch um 2π; sie hat ferner entgegengesetzte Werthe für τ und $2\pi - \tau$; es genügt also die Werthe zu ermitteln, die sie durchläuft, wenn τ zwischen 0 und π liegt. Es ist

$$\sum_1^\infty {}^m \frac{(-1)^m}{m} \sin m\tau \cos m\varphi = \frac{1}{2}\sum_1^\infty {}^m \frac{(-1)^m}{m} \sin m(\tau + \varphi)$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_1^\infty {}^m \frac{(-1)^m}{m} \sin m(\tau - \varphi).$$

Es ist aber die Summe:

$$\sum_1^\infty{}_m \frac{(-1)^m}{m} \sin m x,$$

wenn x zwischen $-\pi$ und $+\pi$ liegt, $= -\frac{x}{2}$, und, weil sie periodisch um 2π ist, daher allgemein

$$= -\tfrac{1}{2}(x - 2p\pi),$$

wo p diejenige ganze Zahl bedeutet, für welche $x - 2p\pi$ zwischen $-\pi$ und $+\pi$ liegt. Bei den Gränzen, welche für τ angenommen sind, liegt $\tau - \varphi$ immer zwischen $-\pi$ und $+\pi$, da φ für alle Punkte des Drahtes einen Werth zwischen 0 und π hat. Es ist deshalb:

$$\sum \frac{(-1)^m}{m} . \sin m(\tau - \varphi) = -\frac{\tau - \varphi}{2}.$$

Was den Werth von $\tau + \varphi$ anbetrifft, so kann dieser kleiner oder gröfser als π seyn. Es wird

$$\sum \frac{(-1)}{m} \sin m(\tau + \psi) = -\frac{\tau + \varphi}{2}, \qquad \text{wenn } \varphi < \pi - \tau$$

$$= -\frac{\tau + \varphi}{2} + \pi \qquad \text{»} \quad \varphi > \pi - \tau.$$

Es folgt daraus:

$$\sum \frac{(-1)^m}{m} \cos m\tau \cos m\varphi = -\frac{\tau}{2}, \qquad \text{wenn } \varphi < \pi - \tau$$

$$= -\frac{\tau}{2} + \frac{\pi}{2} \qquad \text{»} \quad \varphi > \pi - \tau.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dafs τ zwischen 0 und π liegt liegt es zwischen π und 2π, so ergiebt sich dieselbe Summe

$$= \pi - \frac{\tau}{2}, \text{ wenn } \varphi < \tau - \pi$$

und

$$= \frac{\pi}{2} - \frac{\tau}{2}, \quad \text{»} \quad \varphi > \tau - \pi.$$

Um für gröfsere Werthe von τ die Summe zu finden, hat man sich daran zu erinnern, dafs dieselbe periodisch um 2π ist.

Es geht hieraus hervor, dafs es in jedem Augenblicke in dem Drahte einen Punkt giebt, in welchem die Strom-

intensität einen Sprung erleidet. Dieser Punkt liegt zur Zeit $t=0$ am Ende des Drahtes; schreitet von hier mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{2}}$ gegen den Anfang vor; geht, sobald er diesen erreicht hat, mit derselben Geschwindigkeit gegen das Ende hin, kehrt hier wieder um, und durchläuft so fortwährend die Länge des Drahtes mit derselben Geschwindigkeit hin und hergehend. In jedem von den beiden Theilen, in welche der Draht in einem Augenblicke durch diesen Punkt getheilt wird, findet dabei in diesem Augenblicke überall dieselbe Stromintensität statt, so dafs wenn s und i zu rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes gemacht werden, eine Linie entsteht von der Form der Fig. 12 Taf. II gezeichneten. Die Stromintensität ist vor dem Punkte, in dem der Sprung stattfindet, abgesehen vom Vorzeichen, immer die kleinere, hinter ihm die gröfsere, die Worte *vor* und *hinter* dabei im Sinne der Bewegung des Punktes gebraucht; die Fig. 12 Taf. II gilt daher nur für einen Augenblick, in dem dieser Punkt vom Ende des Drahtes nach dem Anfange läuft; auf einen Augenblick, in dem das Entgegengesetzte stattfindet, bezieht sich Fig. 13 Taf. II. Die Gröfse des Sprunges ist

$$=\frac{cK}{8\sqrt{2}\gamma}\,e^{-ht}$$

oder wenn man durch J den Werth bezeichnet, dem i bei wachsender Zeit sich mehr und mehr nähert, d. h. den Werth von $\frac{K}{r}$,

$$=J.\frac{cr}{8\sqrt{2}\gamma}\,e^{-ht}.$$

Diese Gröfse hat ihren gröfsten Werth für $t=0$; aber auch dieser ist in Folge einer Voraussetzung, die gemacht ist, unendlich klein gegen J. Etwas kürzer läfst sich der Ausdruck für die Gröfse des Sprunges schreiben, wenn man die Zeit einführt, die der Punkt, an dem er stattfindet, oder eine elektrische Welle gebraucht, um sich durch die Länge des Drahtes fortzupflanzen. Bezeichnet man diese Zeit durch T, d. h. setzt man

$$T = \frac{l\sqrt{2}}{c},$$

so findet man leicht, dafs jener Ausdruck

$$= J \,.\, 2hTe^{-ht}$$

ist. Bei wachsender Zeit nimmt die Gröfse des Sprunges ab, aber so langsam, dafs während der Zeit T nur eine unendlich kleine Abnahme stattfindet.

Um den Vorgang vollständig zu übersehen, ist es jetzt nur noch nöthig, die Aenderungen der Stromstärke am Anfange des Drahtes zu untersuchen. Es sey diese, also der Werth von i für $s=0$, i_0; dann findet man bei Benutzung der neu eingeführten Zeichen J und T:

$$i_0 = J(1 - e^{-2ht}) + \frac{J4hT}{\pi} e^{-ht} \sum_1^\infty {}_m \frac{(-1)^m}{m} \sin m\tau.$$

Setzt man für die Summe ihren Werth, und bedenkt, dafs

$$\frac{\tau}{\pi} = \frac{t}{T}$$

ist, so ergiebt sich:

$$i_0 = J(1 - e^{-2ht}) + J2he^{-ht}(2pT - t),$$

wo p diejenige ganze Zahl bedeutet, für welche

$$\frac{t - 2pT}{T}$$

ein ächter, positiver oder negativer Bruch ist. Es läfst sich p auch definiren als die gröfste ganze Zahl, die in dem Bruche

$$\frac{t + T}{2T}$$

enthalten ist.

Für Werthe von t, für welche die Zahl p keine sehr grofse ist, läfst der Ausdruck von i_0 noch eine wesentliche Vereinfachung zu. Es ist nämlich für solche die Gröfse ht unendlich klein, und man kann bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung die Gleichung für i_0 schreiben:

$$i_0 = J \,.\, 2ht + J2h(2pT - t)$$

d. h. $\quad i_0 = pJ4hT.$

Dieser Ausdruck zeigt, dafs die Stromintensität am Anfange des Drahtes 0 ist bis zur Zeit $t = T$; hier und in den Zeitpunkten $t = 3T$, $t = 5T$ u. s. f. ändert sich dieselbe sprungweise, und zwar ist der Sprung doppelt so grofs, als in andern Punkten des Drahtes. In den Zwischenzeiten ist sie constant.

In ähnlicher Weise läfst sich der Ausdruck von e discutiren. Es ist

$$\sum_{1}^{\infty}{}_{m} \frac{(-1)^m}{m} \cos m\tau \sin m\varphi = \tfrac{1}{2} \sum_{1}^{\infty}{}_{m} \frac{(-1)^m}{m} \sin m(\tau + \varphi)$$

$$- \tfrac{1}{2} \sum_{1}^{\infty}{}_{m} \frac{(-1)}{m} \sin m(\tau - \varphi)$$

oder, sobald τ zwischen 0 und π liegt:

$$= -\frac{\varphi}{2}, \quad \text{wenn } \varphi < \pi - \tau$$

$$= -\frac{\varphi}{2} + \frac{\pi}{2}, \quad \text{wenn } \varphi > \pi - \tau;$$

liegt τ zwischen π und 2π, so ist dieselbe Summe:

$$= -\frac{\varphi}{2}, \quad \text{wenn } \varphi < \tau - \pi$$

$$= -\frac{\varphi}{2} + \frac{\pi}{2}, \quad \text{wenn } \varphi > \tau - \pi.$$

Die zweite Thatsache folgt aus der ersten, wenn man erwägt, dafs die Summe gleiche Werthe hat für τ und $2\pi - \tau$. Man findet für gröfsere Werthe von τ den Werth der Summe, wenn man bedenkt, dafs sie um 2π periodisch ist.

Es ergiebt sich hieraus, dafs in jedem Augenblicke an einem Punkte des Drahtes auch e einen Sprung erleidet; dieser Punkt fällt immer mit demjenigen zusammen, in welchem der Sprung von i stattfindet. Gröfser ist e immer auf der Seite dieses Punktes, auf der das Ende des Drahtes liegt, kleiner auf der Seite des Anfangs. Die Gröfse des Sprunges ist

$$= \frac{K}{4\gamma} e^{-ht},$$

oder, wenn man durch E den constanten Werth von e am Ende des Drahtes bezeichnet:

$$= E e^{-ht}.$$

Auf der Seite des Punktes, in dem der Sprung stattfindet, auf welcher der Anfang des Drahtes liegt, ist

$$e = E \cdot \frac{s}{l} (1 - e^{-ht}),$$

und auf der Seite des Endes

$$e = E \left\{ \frac{s}{l} (1 - e^{-ht}) + e^{-ht} \right\}.$$

Macht man e und s zu rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes, so entsteht daher für einen gewissen Werth von t eine Linie von der Form Fig. 15 Taf. II; wenn t ein mäfsiges Vielfaches von T nicht überschreitet, so hat die Linie die Gestalt von Fig. 14 Taf. II; sie nähert sich der geraden Linie Fig. 16 Taf. II, je weiter t wächst [1]).

III. *Ueber einige Methoden zur Bestimmung der bei der Diffusion einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel auftretenden Constante; von Th. Simmler [2]) und H. Wild.*

(Vortrag, gehalten in der Naturforschenden Gesellschaft zu Zürich den 15. Dec. 1856 von H. Wild.)

In diesen Annalen Bd. 94, S. 59 hat Hr. Prof. Fick die Diffusion einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel untersucht und darin durch Vergleichung der Verbreitung eines Salzes in seinem Lösungsmittel mit dem Strom des Elektricitäts- oder Wärmefluidums in seinen Leitern zuerst den Grund zu einer theoretischen Behandlung dieser Erscheinung gelegt. Indem er nämlich über den Diffusions-

1) Siehe die Note gegen Ende dieses Heftes. (P.)

2) Gegenwärtig Assistent am chemischen Laboratorium zu Breslau.

strom dieselben sehr plausibeln Hypothesen machte, auf welche **Fourier** die Analysis des Wärme- und **Ohm** diejenige des elektrischen Stroms basirt hat, war es ermöglicht, auf jenen ganz dieselben Betrachtungen und Formeln anzuwenden, wie auf diese. Da wir uns genöthigt sahen, in einigen Definitionen von Hrn. **Fick** abzuweichen, so mögen jene Hypothesen hier nochmals aufgeführt werden. Bezeichnen wir mit u die Concentration an irgend einer Stelle des Diffusionsgefäfses d. h. diejenige Quantität (Gewicht) Salz, welche in der Volumseinheit der Salzlösung enthalten seyn müfste, damit eine entsprechende Dichtigkeit entstände, so ist u je in einer Horizontalschicht des Gefäfses constant, und variirt blofs mit der Erhebung x dieser Schicht über dem Boden des Gefäfses und allgemein auch mit der Zeit t, so dafs:

$$u = f(x, t).$$

Die zu treffenden Voraussetzungen sind nun: Die Salzmenge ∂S, welche im Zeitelement durch irgend eine Horizontalschicht x fliefst, soll proportional seyn dem im gleichen Zeitmoment stattfindenden Unterschied der Concentration in dieser und der nächst benachbarten, um die unendlich kleine Gröfse ∂x davon abstehenden Schicht, proportional der Gröfse q des Querschnitts des Gefäfses und der Gröfse ∂t des Zeitelements, endlich umgekehrt proportional der Entfernung ∂x der beiden Schichten, somit gleich:

$$\partial S = -kq \frac{\partial u}{\partial x} \partial t,$$

oder wenn wir die x vom Niveau der Flüssigkeit an positiv nach unten rechnen, was in Zukunft immer geschehen soll:

$$\partial S = kq \frac{\partial u}{\partial x} \partial t \qquad (1),$$

wo k eine Constante, welche blofs von der Natur des Salzes und seines Lösungsmittels abhängt. Nach der Gleichung (1) liefse sich k definiren, als die im Verhältnifs der Zeiteinheit zum Zeitelement verkleinerte Salzmenge,

welche im Zeitelement für $\frac{\partial u}{\partial x} = 1$ durch die Querschnittseinheit fliefst. Diese ganz allgemeine Definition wird weiter unten in einem speciellen Falle sich deutlicher ausdrücken lassen. Nehmen wir der Einfachheit halber an, der Querschnitt q unseres Gefäfses sey constant, dasselbe also ein cylindrisches oder prismatisches, und die Strömung eine lineare, und stellen wir zudem die Axe des Gefäfses vertical, damit die Schwere unzweifelhaft keinen anderen als einen verzögernden Einflufs auf die Bewegung des Salzes ausüben könne, so ist die allgemeine Differentialgleichung der Bewegung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2),$$

welche beim *stationären Zustande* übergeht in:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (3).$$

Diesen stationären Zustand hat Hr. Fick näher untersucht. Er nannte denselben: Zustand des dynamischen Gleichgewichts, und erzeugte ihn, indem er das an beiden Enden offene Diffusionsgefäfs unten in ein Reservoir mit Salz einkittete, so dafs da stets gesättigte Salzlösung war, und dann das Ganze in einem grofsen Behälter mit reinem Wasser brachte, damit am obern Ende des Diffusionsgefäfses fortwährend die Concentration Null stattfinde. Ein particuläres Integral von (3) ist:

$$u = A + Bx$$

wo die Constanten A und B aus den Gränzbedingungen zu bestimmen sind. Thut man diefs im vorliegenden Falle, so kommt:

$$u = x \frac{u_h}{h} \quad (4)$$

wenn wir die x vom oberen Ende nach unten rechnen und u_h die Concentration der gesättigten Salzlösung, h die Höhe des Diffusionsgefäfses darstellt. Hr. Fick hat nun die Concentrationen in verschiedenen Tiefen eines cylindrischen und konischen Gefäfses beim stationären Zustande

gemessen und sie mit den aus der Theorie gefolgerten Werthen verglichen. Die hierbei auftretenden Differenzen lassen sich wohl unzweifelhaft auf Rechnung der nicht sehr zuverlässigen Beobachtungsmethode setzen. Wir werden weiter unten auf eine Methode zu sprechen kommen, die vielleicht eher geeignet seyn möchte, die Richtigkeit unserer Hypothesen unzweifelhaft darzuthun. Die Gleichung (1) geht in dem durch (4) definirten Falle über in:

$$\partial S = kq\frac{u_h}{h}\partial t,$$

und hieraus ergiebt sich für die in der endlichen Zeit t durch den Querschnitt q fliefsende Salzmenge:

$$S = kq\frac{u_h}{h}t \qquad (5).$$

Statt der früheren Definition von k können wir nun gemäfs dieser Gleichung auch folgende aufstellen: Die Diffusionsconstante k repräsentirt diejenige Salzmenge, welche beim stationären Zustande in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts fliefsen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäfses gleich der Längeneinheit wäre und an seinen Enden der Concentrationsunterschied 1 stattfände. Aus Gleichung (5) folgt ferner, dafs durch jeden Querschnitt des Gefäfses in gleicher Zeit gleich viel Salz hindurchfliefst, wenn der Zustand ein stationärer geworden ist; S bezeichnet demnach auch die Quantität Salz, welche durch den obersten Querschnitt des Diffusionsgefäfses in der Zeit t aus demselben in den umgebenden Behälter getreten ist. Diese Salzmenge hat Hr. Fick gemessen und daraus dann nach (5) die Constante k berechnet. Es scheint diese Bestimmungsweise auf den ersten Anblick sehr einfach, allein sie leidet bei näherer Betrachtung unstreitig an manchen Uebelständen. Die Erzeugung des stationären Zustandes ist sehr zeitraubend; da man nämlich von vornherein nicht bestimmen kann, wann der vorhergehende variable Zustand in den stationären übergegangen ist, so mufs man das Ganze nach Fick ungefähr 14 Tage stehen lassen, und auch dann ist das einzige Kriterium

für den stationären Zustand das, daſs in gleichen Zeiten gleich viel Salz übertritt. Bei der Ermittelung dieser übergeflossenen Salzmenge tritt endlich ein unvermeidlicher Fehler hinzu; es muſs nämlich zu dem Ende hin das äuſsere Gefäſs schnell mittelst eines Hebers entleert werden und dabei wird stets ein gröſserer oder geringerer Verlust an Salz eintreten. Aus diesen Gründen haben wir uns nach Methoden zur Bestimmung von k umgesehen, bei welchen nicht stationäre Zustände in Anwendung kommen. In der citirten Arbeit hat Hr. Fick ebenfalls an solch variabeln Zuständen Beobachtungen angestellt, da er sie aber selbst als ungenau und mangelhaft anerkennt, auch weiter keine Theorie derselben giebt, so dürfen wir sie wohl hier übergehen. Ein particuläres Integral der für variable Zustände geltenden Differentialgleichung (2) ist:

$$u = e^{-m^2kt}(A\cos mx + B\sin mx) \qquad (6),$$

wo die Constanten A, B und m aus den gegebenen Bedingungen zu bestimmen sind. Dieser Bedingungen sind zweierlei, solche, welche zu jeder Zeit an bestimmten Stellen des Diffusionsgefäſses gelten (es sind die Gränzbedingungen) und solche, die an allen Stellen des Gefäſses zu einer bestimmten Zeit gelten, d. h. es muſs der Anfangszustand gegeben seyn [1]).

Unsere erste Methode ist nun folgende. Ein kleines cylindrisches Glas wird mit einer Lösung des zu untersuchenden Salzes von vorher ermittelter Concentration ganz angefüllt und sodann im obern Theil eines gröſsern Gefäſses (also etwa auf einem darin befindlichen Dreifuſs Fig. 8 Taf. III, oder vielleicht vortheilhafter auf einem Drahtdreieck, dessen aufwärts gebogene Enden auf den Rand des Glases zu liegen kommen, wie in Fig. 9), so

1) Diese Integrationsmethode verdanke ich Hrn. Prof. Neumann in Königsberg. Anfangs vorigen Jahres wurden nämlich unter seiner Leitung im physikalischen Seminar behufs Bestimmung des äuſsern und des innern Wärme-Leitungsvermögens der Metalle variable Wärmeströme behandelt, wo analoge Integrationen vorkamen.

aufgestellt, dafs sein eben abgeschliffener Rand horizontal ist; nun füllt man das äufsere Gefäfs mit dem reinen Lösungsmittel, etwa destillirtem Wasser, bis zum Rande des Gläschens an und führt hierauf mittelst eines Stechhebers vorsichtig noch so viel Wasser zu, bis das äufsere Niveau 2 bis 3 Linien über das Gläschen emporgestiegen ist. Die Diffusion beginnt sogleich, indem Salz aus letzterm in das darüber befindliche reine Wasser tritt; wegen des gröfsern specifischen Gewichts fliefst aber dasselbe sogleich seitlich über den Rand des Gläschens hin und sinkt zu Boden, so dafs wir oben stets reines Wasser haben. Soll der Versuch längere Zeit dauern, so mufs die Salzlösung, welche sich am Boden des äufsern Behälters ansammelt, langsam durch einen Heber fortgeschafft und durch einen entsprechenden oben reines Wasser zugeführt werden, da sonst das Salz allmählich heraufdiffundiren und die Reinheit des Wassers über dem Gläschen trüben würde. Nachdem die Diffusion eine gemessene Zeit gedauert, wird eine Glasplatte behutsam auf den Rand des Gläschens herabgesenkt, diefs sodann herausgehoben und der Verlust an Salz in demselben bestimmt. — Das Experiment wird entscheiden, ob das angegebene Verfahren vortheilhafter sey als ein anderes, wo die das Gläschen tragende Vorrichtung aufserhalb des umgebenden Behälters befestigt ist und letzterer mit dem Wasser zu Anfang des Versuchs von unten über das Gläschen emporgeschoben und zu Ende desselben wieder langsam heruntergelassen wird. — Die Analyse zeigt, wie man aus dem gemessenen Verlust an Salz die Constante k ableiten könne. Die Gränzbedingungen sind in diesem Falle die, dafs am obern Rand des Gläschens stets die Concentration Null stattfinde und am Boden zu keiner Zeit Salz austrete, also:

$$u_{(x=0)} = 0 \text{ und } \frac{\partial u}{\partial x}_{(x=h)} = 0,$$

wenn h die Höhe des Gläschens. Diese Bedingungen auf das allgemeine Integral (6) angewandt ergeben:

$$A = 0 \quad \text{und} \quad \cos mh = 0,$$

also

$$m = \frac{(2p+1)\pi}{2h},$$

wo p die Werthe aller ganzen Zahlen von 0 bis ∞ annehmen kann. Wir haben daher:

$$u = \sum_{p=0}^{p=\infty} B_p \cdot \sin\frac{(2p+1)\pi}{2h} x \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kt}.$$

Die Constanten B_p erfahren ihre Bestimmung aus dem Anfangszustande. Zur Zeit $t = 0$ (im Moment, wo das Wasser über den Rand des Gläschens emporsteigt) ist u für jeden Werth von x von 0 bis h constant, nämlich $= u_0$, das heifst die Concentration der Salzlösung im Anfang. Also:

$$u_0 = \sum_{p=0}^{p=\infty} B_p \cdot \sin\frac{(2p+1)\pi}{2h} x.$$

Berücksichtigen wir nun, dafs

$$\int_0^h \sin\frac{(2m+1)\pi}{2h} x \cdot \sin\frac{(2n+1)\pi}{2h} x \cdot \partial x = 0,$$

wenn m und n ganze Zahlen und $m \gtrless n$, dagegen

$$= \frac{h}{2},$$

wenn $m = n$; so ergiebt sich sofort:

$$u_0 \int_0^h \sin\frac{(2p+1)\pi}{2h} x \, \partial x = B_p \cdot \frac{h}{2},$$

oder:

$$B_p = \frac{4u_0}{(2p+1)\pi},$$

und wir erhalten somit schliefslich für die Concentration u an irgend einer Stelle unseres Gläschens:

$$u = \frac{4u_0}{\pi} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{2p+1} \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kt} \cdot \sin\frac{2p+1}{2h}\pi x.$$

Hieraus finden wir die im Zeitelement durch irgend einen Querschnitt x fliefsende Salzmenge nach (1), wenn wir den Differentialquotient nach x bilden und ihn mit $k.q.\partial t$ multipliciren; integriren wir sodann nach t von 0 bis T und setzen endlich $x=0$, so wird das Resultat die in der Zeit T (vom Anfange an gerechnet) am obern Ende des Gläschens ins äufsere Gefäfs übergetretene Salzmenge Q_0 darstellen, oder was dasselbe ist, den Verlust an Salz im Gläschen, also:

$$Q_0 = kq\int_0^T \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{x=0} dt$$

$$= u_0 q h \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 k T} \right\} \quad (7).$$

Die Glieder der unendlichen Reihe convergiren sehr rasch, und da wir über die Gröfsen h und T verfügen können, so läfst es sich so einrichten, dafs schon das zweite Glied derselben neben dem ersten verschwindet, und dann finden wir:

$$k = \frac{4h^2}{\pi^2 . T} . \left\{ \log \frac{8}{\pi^2} - \log\left(1 - \frac{Q_0}{u_0 q h}\right) \right\} \quad (8),$$

wo log den natürlichen Logarithmus darstellt. Wir sehen, um k bestimmen zu können, brauchen wir blofs die Dimensionen des Gläschens, die Zeit T und das Verhältnifs des in dieser Zeit erfolgten Verlustes an Salz zu der anfangs im Gläschen befindlichen Salzmenge zu kennen. Mit dem so ermittelten Werthe von k wird man natürlich das zweite und dritte Glied der unendlichen Reihe oben berechnen, um sich eine Vorstellung von der Gröfse des durch ihre Vernachlässigung begangenen Fehlers zu verschaffen. Diese Methode empfiehlt sich sehr durch die Einfachheit der dazu nöthigen Mittel; sie erinnert ganz an die von Graham in seiner grofsen Arbeit über die Verbreitung eines löslichen Körpers in seinem Lösungsmittel [1]) angewandte. Die

1) Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Kopp, Bd. 77 und 80.

Anordnung des Versuchs ist so ziemlich dieselbe, nur wählte Graham nicht cylindrische, sondern mit einem Hals versehene Gläschen, welche er bis zum Halse mit der Salzlösung und von da bis zum Rande auf folgende Weise mit reinem Wasser füllte. Er legte auf die Salzlösung eine mit einem hölzernen Stielchen versehene benetzte Korkscheibe, brachte an das Stielchen die Spitze eines mit Wasser getränkten Schwammes und liefs dann durch gelindes Drücken das Wasser in letzterm langsam auf die Korkscheibe und von dieser auf die Salzlösung herabfliefsen. Wäre der fatale Hals nicht, d. h. hätten wir ein cylindrisches Gläschen, das im Anfang blofs zum Theil mit Salzlösung, zum andern Theil mit reinem Wasser gefüllt gewesen (siehe Fig. 10 *a* Taf. III), so liefse sich auch dieser Fall ganz wie der vorige analytisch behandeln; es wäre ja blofs der Anfangszustand ein anderer. Der Hals bewirkt aber eine Discontinuität im Querschnitt, welche die Analyse unmöglich macht. Man könnte freilich annehmen, dafs der gröfsere Querschnitt des Gläschens sich nicht plötzlich zum kleineren des Halses verengere, wie in Fig. 10 *b* Taf. III, sondern, wie es auch wohl in Wirklichkeit der Fall ist, ein allmählicher Uebergang stattfinde, wie in Fig. 10 *c* Taf. III. Um aber diesen Eall der Rechnung unterwerfen zu können, müfste die Gleichung der Curve gegeben seyn, welche die Wand des Gläschens beschreibt, damit der Querschnitt als Function von x ausgedrückt werden könnte. Dafs diefs höchst complicirte, für die Zahlenrechnung ganz unbrauchbare Gleichungen zur Folge haben würde, ist leicht einzusehen, und so sind leider die zahlreichen Beobachtungen Grahams nicht geeignet, daraus den Werth der Diffusionsconstanten k abzuleiten. Ein Uebelstand bei seinen Versuchen ist auch noch der, dafs er die kleinen Gläser auf den Boden der gröfsern stellte.

Die Durchführung der Rechnung in dem Fall, wo das Gläschen zum Theil mit Salzlösung, zum Theil mit Wasser gefüllt worden, zeigte uns, dafs diese Anordnung vortheilhaft benutzt werden kann, um eine gröfsere Annäherung

zu erzielen. Nehmen wir an zur Zeit $t=0$ sey die Concentration im Gläschen 0 bis h_1 gleich 0 und von h_1 bis h gleich u_0, so finden wir jetzt für den Salzverlust in der Zeit von 0 bis T:

$$Q_1 = \frac{8u_0 qh}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{\cos \frac{2p+1}{2h}\pi h_1}{(2p+1)^2} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kT} \right\}.$$

Das zweite Glied der unendlichen Reihe verschwindet hier, wenn wir $h_1 = \frac{h}{3}$ annehmen; füllen wir also das Gläschen zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit Salzlösung und von da an mit reinem Wasser, so ist der Salzverlust gegeben durch:

$$Q = \frac{2u_0 qh}{3} - \frac{4\sqrt{3}u_0 qh}{\pi^2} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{7^2} e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 kT} + \ldots \right\} \quad (9).$$

Soll hieraus k berechnet werden, so ist das erste der zu vernachlässigenden Glieder: $\frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 kT}$, während es oben bei Gleichung (7) $\frac{1}{3^2} e^{-\left(\frac{3\pi}{2h}\right)^2 kT}$ war: für gleiche Werthe von h und T werden wir also k hier genauer erhalten. Diese Genauigkeit kann, wenn es erforderlich ist, leicht noch weiter getrieben werden. Denken wir uns nämlich den Anfangszustand im Gläschen folgendermaſsen angeordnet:

von $x=0$ bis $x=h_1$ die Concentration $u=0$,
von $x=h_1$ bis $x=h_2$ » » $u=\frac{u_0}{2}$,
von $x=h_2$ bis $x=h$ » » $u=u_0$;

so ergiebt die Rechnung jetzt für den Salzverlust in der Zeit 0 bis T:

$$Q_1 = \frac{4u_0 q h}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{\cos\frac{(2p+1)\pi}{2h}(h_2+h_1)\cos\frac{(2p+1)\pi}{2h}(h_2-h_1)}{(2p+1)^2} \times \left\{1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kT}\right\}.$$

Das zweite und dritte Glied der unendlichen Reihe verschwinden hier zugleich, wenn wir

$$h_2 = \frac{8}{15}h \text{ und } h_1 = \frac{2}{15}h$$

setzen. Wird also das Gefäfs bis zu $\frac{7}{15}$ seiner Höhe mit Salzlösung von der Concentration u_0 gefüllt, dann bis $\frac{2}{15}$ der ganzen Höhe vom Rande entfernt mit Lösung von der Concentration $\frac{u_0}{2}$ darüber gebracht, und endlich der Rest mit destillirtem Wasser gefüllt (dieses Uebereinanderbringen verschiedener Flüssigkeiten ist möglich; ich habe zu wiederholten Malen nach Graham'scher Methode mittelst Korkscheibe und Stechheber, statt Schwamm, zwei, drei und mehr Lösungen verschiedener Concentration so übereinander gelagert, dafs ihre Trennungsflächen spiegelten), so ist der Verlust an Salz in der Zeit T vom Anfange an:

$$Q = \frac{2u_0 q h}{\pi^2}\left\{\cos\frac{2}{15}\pi - \frac{1}{7^2}\cos\frac{1}{15}\pi - \frac{1}{11^2}\cos\frac{7}{15}\pi + \left(\frac{1}{13^2}+\frac{1}{17^2}\right)\cos\frac{4}{15}\pi - \ldots - e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} + \frac{1}{7^2}\cos\frac{1}{15}\pi\, e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 kT} + \ldots\right\} \quad (10),$$

und wir sehen, dafs der hieraus zu berechnende Werth von k mit einem Fehler behaftet seyn wird, der kleiner ist als $\frac{1}{7^2} \cdot e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 kT}$.

Unsere zweite und dritte Methode kommen hinsichtlich der Anordnung des Versuchs überein, d. h. die Gränzbedingungen und Anfangszustände sind bei beiden dieselben

und sie unterscheiden sich nur in der Art und Weise der Ermittelung der Concentrationsveränderung. Man nimmt zwei cylindrische oder prismatische Gefäfse von genau gleichem Querschnitt, beide an einem Ende verschlossen, am andern offen und da senkrecht zur Axe eben abgeschliffen. Das vortheilhafteste Verhältnifs ihrer Höhen h und h_1 wird die Rechnung ergeben. Das eine Gefäfs (von der Höhe h_1) wird fest so aufgestellt, dafs sein oberer Rand horizontal ist und dann ganz mit Salzlösung von der Concentration u_0 gefüllt; in das zweite Gefäfs bringt man bis zum Rande destillirtes Wasser, bedeckt es sodann mit einem Stück Wachspapier oder besser einem Glimmerblatt, stülpt es um und setzt es auf das erstere. Zieht man jetzt rasch die Scheidewand weg, so verhindert der Luftdruck das Ausfliefsen von Wasser an der Gränze und wir haben so eine Säule von Wasser über einer solchen von Salzlösung, beide scharf von einander getrennt (das Experiment gab uns wiederholt spiegelnde Trennungsflächen). Diefs ist der Anfangszustand; die Gränzbedingungen sind die, dafs an den beiden Enden des Doppelgefäfses zu keiner Zeit Salz austrete. Bestimmen wir hiernach analog wie vorhin die Constanten im allgemeinen Integral (6), so finden wir schliefslich für die Concentration u an irgend einer Stelle x des Doppelgefäfses, wenn wir $h+h_1=H$ setzen:

$$u=\frac{u_0 h_1}{H}-\frac{2u_0}{\pi}\sum_{p=1}^{p=\infty}\frac{1}{p}.\sin\frac{p\pi}{H}h.\cos\frac{p\pi}{H}x.e^{-\left(\frac{p\pi}{H}\right)^2 kt}.$$

Treffen wir die Annahme: $h=h_1=\frac{H}{2}$, wählen wir zwei gleich hohe Gefäfse, so fallen alle Glieder mit geraden Werthen von p fort und der vorstehende Ausdruck geht über in:

$$u=\frac{u_0}{2}-\frac{2u_0}{\pi}\sum_{p=0}^{p=\infty}\frac{(-1)^p}{2p+1}.\cos\frac{2p+1}{H}\pi x.e^{-\left(\frac{2p+1}{H}\pi\right)^2 kt} \quad (11).$$

Die Rechnung ergiebt ferner, dafs in dem Falle, wo wir drei Gefäfse aufeinandersetzen, das unterste mit Salzlösung

von der Concentration u_0, das zweite beiderseits offene mit Lösung von der Concentration $\frac{u_0}{2}$ und das oberste mit reinem Wasser gefüllt, oder wo wir in einem Gefäfs diese dreierlei Flüssigkeiten, etwa nach Graham'scher Methode, übereinanderschichten, die Concentration u an irgend einer Stelle x, wenn alle drei Abtheilungen gleich hoch sind, gegeben ist durch:

$$u = \frac{u_0}{2} - \frac{\sqrt{3}u_0}{\pi}\left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} . \cos\frac{\pi x}{H} - \frac{1}{5} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} . \cos\frac{5\pi x}{H} + \frac{1}{7} e^{-\left(\frac{7\pi}{H}\right)^2 kt} . \cos\frac{7\pi x}{H} - \frac{1}{11} e^{-\left(\frac{11\pi}{H}\right)^2 kt} . \cos\frac{11\pi x}{H} + \ldots \right\} (12),$$

wenn H die Höhe des ganzen Gefäfses.

Nach der zweiten Methode wird nun die Concentration u an irgend einer Stelle unmittelbar bestimmt und zwar auf optischem Wege. Es wird nämlich in diesem Falle dem Gefäfse die Gestalt eines dreiseitigen Prismas gegeben; lassen wir also einen Lichtstrahl horizontal durch dasselbe gehen und messen das Minimum der Ablenkung, welches er dabei erfährt, so läfst sich daraus nach der bekannten Weise auf das Brechungsverhältnifs der Flüssigkeitsschicht schliefsen, durch welche der Lichtstrahl sich bewegt, und aus dem Brechungsverhältnifs können wir sodann die Concentration der Salzlösung ableiten, da ja dasselbe von letzterer abhängt. Diefs setzt freilich voraus, dafs man experimentell bestimmt habe, wie das Brechungsverhältnifs mit der Concentration variire. Es ist das aber eine Untersuchung, die an und für sich, abgesehen von der Anwendung, viel Interesse darbietet.

Gesetzt, das Brechungsverhältnifs sey uns als Function der Concentration bekannt, so können wir also durch Messung des ersteren an irgend einer Stelle x die Concentration u daselbst bestimmen. Es ist nun aber nicht gleichgültig, an welcher Stelle x wir diefs thun. Unser Zweck ist doch aus den Gleichungen (11) oder (12), nachdem wir die betreffenden Werthe von u oder x eingesetzt haben,

die Constante k zu finden; da indessen die unendlichen Reihen, wie die frühern, nicht summirbar sind, so ist das nur möglich, wenn wir alle Glieder derselben je neben dem ersten vernachlässigen dürfen. Beide Reihen convergiren sehr stark; der Fehler, den wir durch diese Vernachlässigung begehen, wird daher bedeutend kleiner seyn, wenn je das zweite Glied der Reihe von selbst fortfällt. Diefs tritt aber ein, wenn wir im ersteren Fall die Concentration $u_{\prime}$ an der Stelle $x=\frac{H}{6}$, oder $u_{\prime\prime}$ an der Stelle $x=\frac{5H}{6}$ messen, und im Fall der Gleichung (12) findet es statt, wenn die Concentrationen an den Stellen: $x=\frac{H}{10}$, $\frac{3H}{10}$, $\frac{7H}{10}$ oder $\frac{9H}{10}$ bestimmt werden. Wir finden so:

$$u_{\prime}=\frac{u_0}{2}-\frac{u_0\sqrt{3}}{\pi}\left\{e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt}-\frac{1}{5}e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt}+\ldots\right\},$$

$$u_{\prime\prime}=\frac{u_0}{2}+\frac{u_0\sqrt{3}}{\pi}\left\{e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt}-\frac{1}{5}e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt}+\ldots\right\}.$$

Für die Stelle: $x=\frac{H}{2}$ kommt im ersten Fall:

$$u_m=\frac{u_0}{2}.$$

Vernachlässigen wir das zweite und alle folgenden Glieder der vorstehenden Reihen und bezeichnen die entsprechenden Werthe von $u_{\prime}$ und $u_{\prime\prime}$ gemessen zur Zeit $2t$ mit $u'_{\prime}$ und $u'_{\prime\prime}$, so erhalten wir durch Combination folgende Werthbestimmungen von k:

$$k=\frac{H^2}{\pi^2.t}\left\{\log\frac{2\sqrt{3}}{\pi}-\log\left(1-2\frac{u_{\prime}}{u_0}\right)\right., \text{ oder}$$

$$k=\frac{H^2}{\pi^2.t}\log\frac{u_m-u_{\prime}}{u_m-u'_{\prime}}, \text{ oder } =\frac{H^2}{\pi^2.t}\log\frac{u_{\prime\prime}-u_{\prime}}{u'_{\prime\prime}-u'_{\prime}}.$$

Analoge, aber genauere Werthe von k ergiebt der zweite Fall. — Da hier Verhältnisse von Concentrationen vorkommen, so möchte ich daran erinnern, dafs man kleine Unterschiede in den Brechungsverhältnissen zweier Sub-

stanzen nach einer Methode ermitteln kann, welche Arago zur Bestimmung des Unterschiedes der Brechungsverhältnisse von trockener und feuchter Luft, Neumann zur Messung derselben Differenz bei natürlichem und comprimirtem Gase benutzte. Denken wir uns nämlich das parallelepipedisch gestaltete Gefäſs an einer Seitenfläche mit Stanniol bekleidet und an den beiden zu vergleichenden Stellen zwei gleiche horizontale Spalten in letzteres eingeschnitten, so werden diese von einer entfernten leuchtenden Linie, welche parallel zu ihnen gerichtet ist, ein Diffractionsbild darbieten. Es stellt dasselbe farbige Fransen, durchzogen von einem Systeme schwarzer Linien, dar; dieses Liniensystem ist aber nach der Seite hin verrückt, wenn die Substanzen vor den beiden Spalten ungleiche Brechungsverhältnisse haben, und die Messung der Gröſse dieser Verrückung erlaubt die Differenz der letztern zu bestimmen.

Die Bemerkung, daſs das Brechungsverhältniſs mit der Concentration der Salzlösung variire, könnte vielleicht dazu führen, die Diffusionszustände durch das ganze Gefäſs zu beliebiger Zeit zu fixiren. Der Gedanke dazu ist folgender. Vor einer weiſsen, von der Sonne beschienenen Wand hänge man einen schwarzen Pendelfaden auf und stelle in einiger Entfernung davon unser Doppelprisma, dahinter einen photographischen Apparat auf; wäre das Prisma mit durchweg gleichartiger Flüssigkeit gefüllt, so würde das photographische Bild des Pendelfadens eine gerade und zwar eine Verticallinie darstellen; unser ungleichförmiger Zustand dagegen wird eine gekrümmte Linie liefern, deren Krümmung sich von Stunde zu Stunde ändert. So hätten wir den Diffusionszustand durch Curven repräsentirt, und die Ausmessung derselben mit Mikrometer würde ebenfalls nach den vorigen Gleichungen die Bestimmung der Constanten k ermöglichen [1].

1) Auf den Gedanken zu dieser Methode bin ich durch meinen Freund Hrn. Paul Dubois geführt worden, indem derselbe einen Studiengenossen in Königsberg veranlaſste, bei seinen Untersuchungen photographische Bilder gewisser Zustände zu entwerfen und diese dann auszumessen.

Bei der dritten Methode endlich ist das obere Prisma nicht mit einem festen Boden versehen, sondern durch eine aufgeschliffene Glasplatte verschliefsbar. In Durchbohrungen der letztern sitzen, mittelst Korkfutterale, dünne Glasröhren verschiedener Länge, welche an beiden Enden offen sind, am äufsern aber durch irgend eine Vorrichtung (Quetschhahn oder dergleichen) luftdicht geschlossen werden können. Sie sind bis zu verschiedener, durch die Theorie noch näher zu bestimmenden Tiefe eingetaucht und haben einen solchen Durchmesser, dafs beim Herausziehen aus einer Flüssigkeit, wenn sie dabei oben geschlossen sind, ihr ganzer Inhalt noch eben in ihnen verharrt. Nachdem die Diffusion eine gemessene Zeit gedauert hat, wird die Deckplatte mit den oben geschlossenen Röhrchen schnell abgehoben, der Inhalt eines jeden derselben durch Oeffnen des Verschlusses in ein besonderes Gefäfs entleert und der Salzgehalt bestimmt. Es ergiebt sich leicht, wie hieraus die Constante k abzuleiten. Die im Röhrchen enthaltene Salzmenge Q_1 erhalten wir nämlich, wenn wir den Werth von u aus Gleichung (11), der die Concentration an irgend einer Stelle des Doppelgefäfses angiebt, mit dem Elementarvolumen $q_1 dx$ des Röhrchens multipliciren und sodann nach x die Summe nehmen von 0 bis h_1, wenn q_1 der Querschnitt des Röhrchens, und h_1 die Tiefe, bis zu welcher es eintaucht; also:

$$Q_1 = \int_0^{h_1} q_1 u \partial x = \frac{u_0 q_1 h_1}{2}$$

$$- \frac{2 u_0 q_1 H}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{(-1)^p}{(2p+1)^2} . \sin \frac{2p+1}{H} \pi h_1 . e^{-\left(\frac{2p+1}{H}\pi\right)^2 kt} .$$

Das zweite Glied der unendlichen Reihe verschwindet hier, wenn wir $h_1 = \frac{H}{3}$ oder $= \frac{2H}{3}$ annehmen. Das Röhrchen, das bis zur Tiefe $\frac{H}{3}$ eintaucht, wird daher die Salzmenge enthalten:

$$Q = u_0 q_1 H \left\{ \frac{1}{6} - \frac{\sqrt{3}}{\pi^2} \left[e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{7^2} e^{-\left(\frac{7\pi}{H}\right)^2 kt} + \ldots \right] \right\} \quad (13),$$

wenn t die Zeit, zu welcher dasselbe herausgezogen wurde. Mit Vernachlässigung des zweiten und aller folgenden Glieder der Reihe, ist hieraus wieder k zu berechnen. Auch hier können wir eine gröfsere Genauigkeit erzielen, wenn wir im Anfang dreierlei Concentrationszustände im Diffusionsgefäfs wählen, wie S. 228 angedeutet worden. — Diese letztere Methode möchte namentlich da mit Vortheil anzuwenden seyn, wo wir es mit der Diffusion von Salzgemengen zu thun haben, während die optische besonders zur genauen Prüfung der Richtigkeit unserer Hypothesen sich eignen würde.

Was die unvermeidlichen Fehler bei diesen Methoden anbelangt, so kann natürlich erst das Experiment genügenden Aufschlufs darüber geben; unsere qualitativen Beobachtungen haben uns keine von Bedeutung aufgewiesen. Leider gestatteten es uns die Umstände bis anhin noch nicht, wirklich messende Untersuchungen nach den vorgeführten Methoden anzustellen; wir haben letztere dessenungeachtet hiermit zur Oeffentlichkeit gebracht, weil, sowohl Hr. Simmler als ich, vielleicht noch längere Zeit von der Prüfung derselben werden abgehalten werden, und eine vor Kurzem erschienene Arbeit uns gezeigt hat, bisher noch Andere auf diesem Gebiete thätig sind. Im Augustheft von Liebig und Kopp's Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 99 S. 165) findet sich nämlich eine Abhandlung von Beilstein über denselben Gegenstand, die noch weitere Untersuchungen in Aussicht stellt. Er hat nach einer neuen Methode von Jolly messende Beobachtungen an zehn Salzen angestellt und giebt schliefslich die Verhältnifszahlen ihrer Diffusionsconstanten. Da seine Beobachtungen mit seiner Theorie nicht genau stimmen, so folgert Beilstein daraus, es möchte die Hypothese, nach welcher der Diffu-

sionsstrom dem Unterschied der Concentration zweier benachbarten Schichten proportional seyn soll, wohl nicht streng richtig seyn. Vielleicht liefse sich für diesen Mangel an Uebereinstimmung doch noch eine andere Ursache finden. Seine Beobachtungsmethode ist nämlich folgende. Eine oben durch einen eingeriebenen Glasstöpsel verschlossene, unten umgebogene und ungefähr 1^{mm} über der Umbiegungstelle eben abgeschliffene Glasröhre wird mit der zu untersuchenden Salzlösung gefüllt (vgl. Fig. 11 *a* Taf. III) und hierauf in ein grofses Gefäfs mit reinem Wasser so eingesetzt, dafs der abgeschliffene Rand horizontal ist und einige Linien unter dem äufsern Niveau sich befindet. Damit glaubt Beilstein erreicht zu haben, dafs im Gläschen eine mit der Zeit zwar abnehmende, aber doch im Zeitelement durchs ganze Gläschen gleichförmige Concentration stattfinde. Eine nähere Betrachtung zeigt indessen, dafs die Diffusion im Gläschen einen andern Zustand hervorrufen mufs, dafs nämlich vom Rande bis zur Umbiegungsstelle eine viel verdünntere Lösung sich vorfinden wird als im längeren Schenkel der Röhre und hier eine weniger dichte Lösung als im umgebogenen Theil derselben, wo die Salzlösung gewissermafsen stagnirt (Fig. 11 *b* Taf. III). Da aber auf jener Voraussetzung die ganze Rechnung beruht, welche Beilstein seinen Versuchen zu Grunde legt, so kann diefs zur Genüge den Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erklären. Diese Beurtheilung konnte ich um so weniger unterlassen, als Hr. Beilstein seiner Arbeit eine harte und, wie mir scheint, in einigen Punkten ungerechte Kritik der Verfahren von Fick und Graham vorausschickt. Er tadelt z. B. indirect, dafs Fick den Diffusionsstrom mit dem Fourier'schen Wärmestrom verglichen und demgemäfs dann Differentialgleichungen der Bewegung aufgestellt habe, indem er meint, man hätte auf einfachere Weise durch ein blofses Raisonnement zu denselben Resultaten gelangen können. Hätte Hr. Beilstein beachtet, dafs Fick den Weg gebahnt hat, auch andere Fälle, wo ein blofses Raisonnement

nicht ausreicht, analytisch zu behandeln, so wäre er wahrscheinlich auch nicht dazu gekommen, beim Graham'schen Versuch den Umstand zu tadeln, dafs das Gläschen nicht ganz, sondern blofs bis zum Halse mit Salzlösung gefüllt worden sey, der Discontinuität im Querschnitt dagegen gar nicht zu erwähnen, welche doch, wir wir gesehen haben, die Graham'schen Resultate zur Bestimmung der Constanten *k* untauglich macht.

IV. *Ueber den Magnetismus der Stahlstäbe; von G. Wiedemann.*

In neuester Zeit hat man sich vielfach bemüht, die näheren Verhältnisse der Magnetisirung des Stahles zu ergründen. Man hat gesucht, eine sichere Beziehung zwischen der Dicke von Stahlstäben und der Stärke des in ihnen zu erregenden Magnetismus zu finden, und die Vertheilung des letzteren in den Stäben genauer betrachtet. Durch die nähere Kenntnifs des Einflusses der Gröfse des Stahles und der Art der Magnetisirung auf die Quantität des erzeugten Magnetismus ist man dahin gelangt, sehr kräftige Stahlmagnete herzustellen. Endlich hat in allerletzter Zeit Hr. L. Dufour interessante Thatsachen über die Abhängigkeit des Magnetismus der Stahlstäbe von der Temperatur aufgefunden.

Dennoch sind einige Punkte in diesem Felde noch nicht zur Genüge studirt worden, so z. B. das Verhalten der Stahlmagnete bei Umkehrung ihres Magnetismus, über welches Hr. Ritchie[1]) eine vereinzelte Beobachtung gemacht hat.

Bei Gelegenheit einiger experimentellen Uebungen, die ich in letzter Zeit zu leiten hatte, versuchte ich, diefs Verhalten ein wenig näher zu erforschen, und sodann die Beob-

1) Diese Annalen Bd. XXIX, S. 467, 1833.

achtungen des Hrn. **Dufour** zu wiederholen. Die folgenden Zeilen enthalten eine kurze Angabe der Hauptresultate dieser Untersuchungen.

Als Magnetstäbe dienten cylindrische Stahlstäbe von 22 Centim. Länge und 13,5^{mm} Dicke. Dieselben wurden vor jeder Versuchsreihe zwischen Kohlen ausgeglüht und unter Bedeckung des Feuers abgekühlt. Sie verloren hierdurch ihren etwa vorhandenen Magnetismus. Freilich wurde bei diesem Verfahren der Stahl weich; indeſs nahm er dennoch eine hinlängliche Menge von remanentem Magnetismus bei der darauf folgenden Magnetisirung an. — Die Stäbe wurden in folgender Weise magnetisirt. Eine 24 Centimeter lange Spirale von Kupferdraht von 5 bis 600 Windungen wurde mit ihrer Axe senkrecht gegen den magnetischen Meridian vor einem in einer dicken Kupferhülse schwingenden magnetischen Stahlspiegel aufgestellt. Die Ablenkung des Spiegels, gemessen mittelst eines Fernrohres und einer gegenüberstehenden Scale, gab die jedesmalige Intensität der durch die Spirale geleiteten galvanischen Ströme. In die vom Strome durchflossene Spirale wurde der zur Untersuchung bestimmte Stahlstab hineingeschoben. Leider hatte die Spirale nicht die genügende Länge, daſs ihre magnetische Scheidungskraft [1]) auf den Stahlstab in seiner ganzen Länge gleichmäſsig gewirkt hätte. Es wurde derselbe deshalb, um alle seine Theile der stärksten Einwirkung des die Spirale durchflieſsenden Stromes auszusetzen, ohne Erschütterung in derselben einige Male hin- und hergezogen. Hierdurch wurde wenigstens die Quantität des in ihm nach Aufhören des Stromes zurückbleibenden Magnetismus an allen Stellen gleich groſs. Nach dem Hin- und Herschieben wurde der Stab in eine feste Lage in der Spirale gebracht. Die Zunahme der Ablenkung des Stahlspiegels nach Einlegen des Stabes in die Spirale entsprach seinem Magnetismus während der Einwirkung des Stromes. Sodann wurde der Stahlstab aus der Spirale entfernt, der Strom unterbrochen, und der Stab in seine vo-

1) W. Weber, Elektrodynamische Maaſsbestimmungen S. 546.

rige Lage in der Spirale gebracht. Die jetzt erfolgende Ablenkung des Spiegels ergab die Gröfse des im Stabe zurückgebliebenen magnetischen Residuums. Die Schliefsung und Oeffnung des Stromes geschah stets nach Entfernung des Stabes aus der Spirale, weil sonst die dabei entstehenden Inductionsströme den Magnetismus des letzteren hätten ändern können.

Nach dieser Magnetisirung des Stabes wurde ein dem magnetisirenden Strom entgegengesetzter Strom durch die Spirale geleitet, der Stab wieder eingelegt, und in wiederholten Versuchen die Intensität dieses Gegenstromes so verstärkt, dafs nach Aufhören seiner Wirkung der Magnetismus des Stabes völlig vernichtet war. Der Stab wurde darauf durch einen dem ersten Strom gleichgerichteten Strom stärker magnetisirt, und wieder durch einen Gegenstrom entmagnetisirt u. s. f.

Die folgende Tabelle enthält einige so erhaltene Zahlenwerthe. In derselben sind unter J die Intensitäten der magnetisirenden Ströme, unter M die Magnetismen des Stahlstabes, welche sie unter Einflufs des Stromes annimmt, unter R die nach Aufhebung desselben in ihm remanenten Magnetismen verzeichnet. Die Columne $-J_1$ enthält die Intensitäten der zur Vernichtung des jedesmaligen Magnetismus erforderlichen Ströme.

J	M	R	$-J$
13	36	6	7,9
20,2	55,8	9,3	11,1
26,5	75,3	12	12,7
34	99,1	15,1	15,1
51	151,1	19,9	18
79	237	25,9	20,3
98	282,2	28	21
120	325	29,8	21,1
142,7	364,3	30	21,5
154,5	377,5	30,6	22

Wurde derselbe Stab, nachdem er zuletzt unmagnetisch gemacht worden war, durch aufsteigende Ströme noch ein-

mal in gleichem Sinne, wie vorher magnetisirt, ohne jedesmal wieder entmagnetisirt zu werden, so ergab sich

J	14	20,4	28,2	36,4	45,6	70,4	91,5	115	159
M	41,5	61,3	86	112,7	142	216,5	269,5	318	385
R	11,2	15,2	19	22,4	24,6	28,2	29,1	30,1	31

Liefs man auf den so magnetisirten Stab allmählich stärker werdende, dem zuerst magnetisirenden Strom entgegengesetzte Ströme von der Intensität $-J_I$ einwirken, so blieben in demselben die Residua R_I, welche in der folgenden Tabelle verzeichnet sind. In derselben ist unter A die jedesmalige Abnahme des Magnetismus, von der ursprünglichen Magnetisirung an gerechnet, angegeben.

J_I	0	2,1	4,3	7,0	9,5	11,5	15,6	18,5	23,4	29,5
R_I	30,3	27,8	23,6	20,0	15,3	12,2	7,1	3,7	0,6	- 5,7
A	0	2,5	6,7	10,3	15,0	18,1	23,2	26,6	29,7	36

J_I	35,5	40	44,5	51,5	61	78	120,9	141,2	153,8
R_I	-9,5	-11,5	-14	- 17	-19,8	-23,3	-28,8	-30,0	-30,6
A	39,8	41,8	44,3	47,3	50,1	53,6	59,1	60,3	60,9

Wiederholte entgegengesetzte Magnetisirung durch allmählich aufsteigende Ströme ergab Resultate, welche den Zahlenwerthen der letzten Tabelle entsprechen. Nur nehmen die Magnetismen im umgekehrten Sinne ab und zu. Aus diesen und manchen ähnlichen Beobachtungsreihen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

1. Magnetisirt man einen unmagnetischen Stab durch aufsteigende Ströme, so stehen häufig zuerst die in ihm erzeugten Magnetismen nicht in einem regelmäfsigen Verhältnifs zu den Intensitäten der magnetisirenden Ströme. Hat man aber einen Stab durch einen starken Strom zur Sättigung magnetisirt, ihm sodann durch einen entgegengerichteten Strom seinen Magnetismus entzogen, und magnetisirt ihn von Neuem im Sinne seiner ersten Magnetisirung, so nehmen die Magnetismen regelmäfsig zu. Dieselben sind in diesem Fall etwas stärker als bei der ersten Magnetisirung. — Es scheinen daher die Molecule des Stahles durch die vorhergehende Magnetisirung erst eine gewisse Beweglichkeit erhalten zu müssen, um ferneren Ein-

wirkungen der magnetisirenden Kraft ungehindert folgen zu können.

2. Die in den Stahlstäben während der Dauer der Einwirkung der galvanischen Ströme erzeugten Magnetismen sind schon bei schwächeren Strömen nicht genau proportional den Intensitäten der letzteren. Sie wachsen in einem geringeren Grade wie diese. Die nach Aufhebung der Wirkung des Stromes zurückbleibenden Residuen des Magnetismus sind gleichfalls weder den Intensitäten der Ströme, noch den Magnetismen der Stäbe in der Spirale proportional. Sie nähern sich vielmehr schneller ihrem Maximum, als jene beiden Gröfsen.

3. Hat man einen durch Ausglühen unmagnetisch gemachten Stab allmählich stärker magnetisirt, und sucht ihm jedesmal durch Einwirkung entgegengesetzter Ströme den Magnetismus zu entziehen, so sind die Intensitäten der dazu erforderlichen Ströme bei Weitem *kleiner* als die Intensitäten der magnetisirenden Ströme. Die Intensitäten jener Gegenströme sind den in den Stäben vorhandenen Magnetismen durchaus nicht proportional, sondern für stärkere Magnetisirungen verhältnifsmäfsig kleiner.

4. Entzieht man einem stark magnetisirtem Stab durch entgegengesetzte Ströme nach und nach seinen Magnetismus, und magnetisirt ihn durch stärkeres Anwachsen derselben entgegengesetzt wie vorher, so sind die Verlüste an ursprünglichem Magnetismus (resp. vermehrt um die dazu kommenden Gewinne an entgegengesetztem Magnetismus) zuerst den Intensitäten der angewandten Ströme nahe proportional. Später nähern sie sich einem Maximum.

Durch weitere Versuche bestätigt sich noch ferner folgender *a priori* zu machender Schlufs:

5. Hat man durch Einwirkung eines Stromes einen durch Ausglühen unmagnetisch gemachten Stab magnetisirt, und ihn sodann durch einen Gegenstrom entmagnetisirt, so vermag weder dieser Gegenstrom, noch einmal angewandt, noch ein schwächerer Strom in gleichem Sinn wie derselbe, dem Stab Magnetismus in einer der ursprünglichen Magneti-

sirung entgegengesetzten Richtung zu ertheilen. Wohl aber magnetisiren Ströme von gleicher Intensität wie die Gegenströme, aber in der Richtung des ursprünglich magnetisirenden Stromes angewandt, den Stab schwächer oder stärker. Es ist demnach für die Untersuchung der Einwirkung galvanischer Ströme auf einen unmagnetischen Stahlstab durchaus nicht gleichgültig, ob der Stab durch Ausglühen völlig entmagnetisirt worden ist, oder ob man ihn nur durch die Einwirkung nach einander folgender entgegengesetzt gerichteter Ströme scheinbar unmagnetisch gemacht hat.

6. Bei einer anderen Reihe von Versuchen wurde ein durch Ausglühen entmagnetisirter Stab von einer bestimmten Intensität i magnetisirt; sodann durch einen Gegenstrom nur zum Theil entmagnetisirt. Wollte man dem auf diese Weise geschwächten Magnetstab seinen früheren Magnetismus wiedergeben, so war dazu vorher ein Strom von der gleichen Intensität i erforderlich.

7. In einem anderen Falle wurde ein durch Ausglühen völlig entmagnetisirter Stab auf einen Magnetismus A gebracht; durch einen Gegenstrom von der Intensität i_b, sodann auf den Magnetismus B reducirt. Durch einen dem ersten Strom gleichgerichteten, aber schwächeren Strom erhielt sodann der Stab die neue Magnetisirung C. Um ihn nun von der Magnetisirung C auf die Magnetisirung B zu bringen, war wieder ein Gegenstrom von der Intensität i_b erforderlich. Hierbei konnte selbstverständlich B positiv, Null oder negativ seyn.

Folgende sind einige der Art erhaltene Zahlenresultate:

	I.	II.	III.	IV.
Ursprünglicher Magnetismus A	34	34	136	134
Intensität des Gegenstromes I_b	−25	−25	−104	−104
Magnetismus nach der Wirkung des Gegenstromes B	0	0	−2,5	− 6
Neue Magnetisirung im Sinn des ursprünglichen Magnetismus	9	18,5	66,5	24,5
Strom zum Zurückführen auf den Magnetismus B	−25	−25	−104	−104

Zu den Beobachtungsreihen I., II., III. und IV. dienten frisch ausgeglühte Stäbe. Alle diese Versuche zeigen, wie wesentlich es ist zu wissen, auf welchem Wege ein Stahlstab einen bestimmten remanenten Magnetismus erhalten hat, da er je nach den magnetischen Einwirkungen, die nach einander auf ihn ausgeübt wurden, sich bei scheinbar durchaus gleich starker Magnetisirung doch gegen neue magnetisirende Kräfte völlig verschieden verhalten kann.

8. Wurde ein Stahlstab, während er in der Spirale dem Einfluſs des magnetisirenden Stromes ausgesetzt war, durch Stöſse oder Schläge erschüttert, so wuchs dadurch das nach Aufhören der Einwirkung des Stromes in ihm zurückbleibende Residuum. Erschütterte man dagegen den Stab, nachdem der magnetisirende Strom aufgehört hatte zu wirken, so verminderte sich sein Magnetismus. — Hatte man einem Magnetstab durch einen dem magnetisirenden Strom entgegengerichteten Strom seinen Magnetismus zum Theil oder völlig entzogen, oder sogar seinen Magnetismus umgekehrt, so nahm er beim Erschüttern einen Theil seines früheren Magnetismus wieder an. Es ist also auf diese Weise möglich, einen ganz unmagnetischen Stab herzustellen, der durch Erschütterungen magnetisch wird. Hierbei kann selbstverständlich der Stab senkrecht gegen den magnetischen Meridian gestellt und so dem Einfluſs des Erdmagnetismus entzogen werden.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Temperaturveränderungen auf einen magnetisirten Stab. Ueber diesen Gegenstand ist neuerdings von Hrn. L. Dufour eine Untersuchung angestellt worden, deren erster Theil in diesen Annalen Bd. XCIX, S. 476, 1856, mitgetheilt ist. Nach dieser Untersuchung würde sich das interessante Resultat ergeben, daſs ein Magnetstab, der bei irgend einer Temperatur magnetisirt ist, durch jede Aenderung dieser Temperatur, mag sie in Erwärmung oder Erkältung bestehen, an Magnetismus verliert.

Nach noch neueren Beobachtungen des Hrn. Dufour[1])

1) *Archive de Genève T. XXXIII, p.* 50, 1856 *Sept.*

soll ein bei einer höheren Temperatur, z. B. 50° C., magnetisirter Stab, wenn er zu wiederholten Malen auf 0° erkaltet und wieder auf 50° erwärmt wird, zuletzt nach etwa 10 Temperaturwechseln gegen Temperaturveränderungen nahezu unempfindlich werden.

Um diese Punkte ein wenig näher zu beleuchten, wurden folgende Versuche angestellt:

Ein Stahlstab wurde bei 16° C. auf die bei den früheren Versuchen beschriebene Weise magnetisirt, sodann durch langsames Erwärmen in einem an die Stelle der Magnetisirungsspiralen gesetzten Kasten von Zinkblech voll Wasser auf 100° erhitzt, und nach Ablassen des heifsen Wassers auf seine frühere Temperatur erkältet. Diese Erwärmung und Erkältung geschah meist zweimal. Der Stab wurde sodann bei 16° stärker magnetisirt, wurde zweimal erwärmt und erkältet u. s. f. Die folgende Tabelle enthält einige so beobachtete Zahlen. In derselben sind unter m_I, $m_{I.100}$, m_{II}, $m_{II.100}$, m_{III} die aufeinanderfolgenden Werthe des Magnetismus der Stahlstäbe bei den oben beschriebenen Verfahren verzeichnet.

m_I	m_{100}	m_{II}	$m_{II.100}$	m_{III}	$\frac{m_I - m_{II}}{m_I}$
39	26	29,6	—	—	0,241
79,5	55,5	61	—	—	0,233
100	68,1	79,2	—	—	0,218
117	78,9	91,2	—	—	0,221
16,6	11,5	12,5	11	12	0,247
33	23,7	25,9	21	25,1	0,212
52	35,5	39,7	33,5	38,5	0,246
71,5	49	55,5	46	53,8	0,223
93	—	72	60,2	69,6	0,225

Es können diese Werthe wegen der allmählichen Aenderung der Härte der Stahlstäbe beim wiederholten Erwärmen und Erkälten auf keine allzugrofse Genauigkeit Anspruch machen, indefs ergeben sie dennoch mit hinlänglicher Genauigkeit folgenden Satz.

9. Magnetisirt man einen Stab bei einer bestimmten Temperatur und erwärmt ihn, so verliert er einen Theil seines Magnetismus. Nach dem Erkalten nimmt er einen Theil des verlorenen Magnetismus wieder an. Der Verlust hierbei ist nahezu dem ersten Magnetismus des Stabes proportional. Eine zweite Erwärmung und Erkältung bewirkt dasselbe wie der erste Temperaturwechsel, nur in viel schwächerem Grade. Der Verlust an Magnetismus ist hierbei etwa nur ein Achtel des Verlustss beim ersten Erwärmen und Erkälten.

Ein neuer Stab wurde bei 18° C. stark magnetisirt, und wiederholt durch Einlegen in kochendes Wasser und schmelzenden Schnee auf 100° und 0° gebracht. Seine aufeinanderfolgenden Magnetisirungen betrugen:

118 75,6 96,5 70,8 92,5 69,5 92 69,3 92

Nach noch zehnmaligem Erwärmen und Erkälten hatte sich der Magnetismus des Stabes kaum verändert, nach fernerem zwanzigmaligen Temperaturwechsel gar nicht mehr. Es betrug demnach sein Magnetismus bei 0° stets 92, bei 100° 69,3. Ein anderer Stab wurde bei 100° magnetisirt, dann auf 0° erkältet, wieder erwärmt u. s. f. Seine Magnetismen betrugen hierbei:

122 103 89 85,3.

Nach funfzehnmaligem Erwärmen und Erkälten betrug sein Magnetismus bei 0° 83, bei 100° 79, und dieser Magnetismus änderte sich nicht mehr, als der Stab ferner abwechselnd in kochendes Wasser und schmelzenden Schnee eingelegt wurde. In ersterem betrug sein Magnetismus stets 79, in letzterem 84.

10. Bei öfterem Erwärmen und Erkälten eines Magnetstabes werden also die jedesmaligen Verlüste im Magnetismus immer kleiner, so dafs zuletzt der Magnetstab bei jedesmaliger Rückkehr zu einer bestimmten Temperatur innerhalb der Gränzen der wiederholten Erwärmungen und Erkältungen auch einen bestimmten Magnetismus wieder annimmt. Dieser Magnetismus ist indefs bei höherer Temperatur kleiner als bei niederer.

Dieses letzte Resultat würde mit dem von Hrn. Dufour erhaltenen, wonach ein oft erkälteter und erwärmter Stab innerhalb gewisser Gränzen gegen Temperaturveränderungen unempfindlich ist, nicht ganz übereinstimmen.

Es wurde sodann ein durch Ausglühen unmagnetisch gemachter Stab in eine Röhre von Zinkblech eingelegt, in derselben durch Hindurchleiten von Dampf auf 100° erhitzt, und durch Hindurchschieben der Röhre durch die Magnetisirungsspirale magnetisirt. Die Röhre mit dem Stabe wurde, während noch der Dampf hindurchströmte, vor dem Stahlspiegel aufgestellt, und der Magnetismus m_{100} des Stabes beobachtet. Nachher liefs man den Stab erkalten; bestimmte seinen Magnetismus m_0, erwärmte ihn von Neuem durch Dampf und liefs von Neuem erkalten.

Dabei ergaben sich für verschiedene Stäbe die aufeinanderfolgend bei 100° und 0° beobachteten Magnetismen:

	m_{100}	m_0	m_{100}	m_0	m_{100}	m_0
I.	85	70,5	59,4	64,2	—	—
II.	88,6	84,6	67,8	81,3	65.6	79,6
III.	192	154	128,5	142	—	—

Wurde nach Magnetisirung der erwärmten Stäbe ein kalter Stab durch denselben Strom magnetisirt, so nahm er stärkeren Magnetismus an, als jene.

Aus den letzteren Versuchen folgt:

11. Ein bei höherer Temperatur magnetisirter Stab verliert beim Erkalten einen Theil seines Magnetismus. Durch erneutes Erwärmen verliert er noch einen ferneren Theil seines Magnetismus. Wird er jetzt erkältet, so nimmt er wieder einen Theil seines verlorenen Magnetismus an. Wiederholte Erwärmungen vermindern, darauf folgende Erkältungen vermehren den Magnetismus des Stabes.

Es verhält sich also der bei höherer Temperatur magnetisirte Stab, abgesehen von seinem Verhalten bei der *ersten* Erkältung, wie ein bei gewöhnlicher Temperatur magnetisirter Stab, der, wie schon lange bekannt, beim Erhitzen Magnetismus verliert, und denselben beim Erkälten zum Theil wieder erhält.

V. *Untersuchungen von Meteoreisen; von Dr. Bergemann.*

Da ich in dem Besitz mehrerer Stückchen von solchem Meteoreisen gelangte, welches einer Untersuchung noch nicht unterworfen war, so benutzte ich dieselben zur Ausführung von Analysen, um so bereitwilliger, als ich über die Richtigkeit der Angaben in Bezug auf die Fundstellen des Eisens aufser allem Zweifel seyn konnte. Es scheinen, namentlich mit Meteoreisen von Mexico häufige Verwechselungen vorzukommen, indem Eisenmassen, allem Anscheine nach von Einem Falle herrührend, nach verschiedenen sich nahe liegenden Ortschaften oder nach dem Hauptdistricte, in dem sie aufgefunden sind, benannt und alle als etwas Besonderes beschrieben werden. Hr. Oberbergrath Burkart, der sich viele Jahre hindurch in Mexico aufgehalten und den dort aufgefundenen Aërolithen ein besonderes Studium gewidmet, hat eine vollständigere Mittheilung über dieselben geliefert, aus der auch hervorgeht, wie leicht solche Verwechselungen herbeigeführt werden können [1]). Das zur Ausführung meiner Analysen benutzte Material waren Bruchstücke von solchem Meteoreisen, welches Hr. Burkart theils selbst an Ort und Stelle entnommen, theils von sachkundigen Freunden in Mexico erhalten hatte. Anderes Material erhielt ich von Hrn. Dr. Krantz, dessen Angaben über die Richtigkeit der Fundstätten auch bei diesen Aërolithen keinen Zweifel zulassen.

Bei der gröfseren Zahl der Analysen von Meteoreisen hat sich die Hauptmasse desselben, der in Salzsäure auflösliche Theil, meist von einer ziemlich gleichen Zusammensetzung erwiesen, indem in den meisten Fällen 1 Atom Ni mit 8 bis 10 At. Fe verbunden ist. Die Angaben gröfserer Differenzen scheinen mir oft in der Methode der

1) v. Leonhard und Bronn Neues Jahrbuch u. s. w. Jahrgang 1856 Heft 3 S. 257 u. f.

Ausführung der Analysen und auch in der Art der Beurtheilung der in das Meteoreisen eingeschlossenen Schwefelverbindung zu liegen. Anders verhält es sich mit dem in Salzsäure unlöslichem Theile der Aërolithen; die Angaben über die Zusammensetzung von diesem weichen sehr von einander ab. Wird auch von dem bei der Auflösung als Kohle hinterbleibenden Theile, so wie von dem in so geringer Menge und variirend auftretenden Zinn, Kupfer, Chrom u. s. w. hinweggesehen, so haben mir frühere Untersuchungen gezeigt, dafs hier Verschiedenheiten in den Quantitäten des nie fehlenden Phosphors, Nickels und Eisens bestehen. Lawrence Smith dagegen hat neuerlich Meteoreisen von verschiedenen Fundstellen untersucht und nimmt in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstande eine Verbindung von $P_2 Ni_4 Fe$ an, welche fast in jedem Meteoreisen von dieser Zusammensetzung vorkommen soll und welche die mit dem Namen *Schreibersit* belegte Masse ausmacht [1]. Ich benutzte demnach die bei meinen Untersuchungen gesammelten Rückstände, um sie einer Analyse zu unterwerfen und wählte von anderen Meteoreisen absichtlich solche Stückchen aus, welche schon durch das Auge eine gröfsere Menge dieser unlöslichen Theilchen erkennen liefsen. Um Vergleichungen anstellen zu können, war ich genöthigt mir den Schreibersit auch aus solchem Meteoreisen abzuscheiden, dessen Zusammensetzung schon bekannt ist. Die Resultate, welche ich bei diesen Untersuchungen erhalten habe, lasse ich ebenfalls hier folgen.

Meteoreisen aus der Misteca im Staate von Oojaca.

Das zur Analyse verwendete Material erhielt ich von Hrn. Burkart. Es waren Bruchstücke von der Masse, wie Derselbe sie a. a. O. beschrieben hat. Das spec. Gewicht des Eisens ist nach Hrn. Burkarts Versuchen 7,2 bis 7,62; ich fand es bei den meinigen zu 7,58. Auch dieses Eisen ist passiv, wenigstens verhielten sich mehrere

1) *The American Journal of Science and arts, second series, No.* 56, *p.* 155 und *No.* 57, *p.* 328.

Stückchen, die frisch gelöst und vollkommen glänzend waren, in einer Auflösung von Kupfervitriol längere Zeit unverändert, während dagegen Theilchen der äufseren Fläche des Aërolithen, die ohne Glanz und von dunkelgrauer Farbe waren, sich schnell mit einer Kupferhaut überzogen.

Zur Ausführung der Analyse wurden 4 Grm. des gereinigten Eisens verwendet. Sie wurden mit verdünnter Salzsäure unter mäfsiger Erwärmung in einem passenden Apparate so lange behandelt, als diese eine Einwirkung zeigte. Das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas wurde durch eine Auflösung von Kupfervitriol geleitet, die sich bald trübte, indem sich eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelkupfer absetzte. Das von diesem aufsteigende Wasserstoffgas hatte den eigenthümlichen Geruch des durch Hülfe von unreinem Eisen entwickelten Gases. Die Menge an Schwefel in dem Schwefelkupfer ergab sich nach der weiteren Untersuchung zu 0,553 Proc.

In dem Filtrate waren keine durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle vorhanden. Das Eisen wurde nach der Concentration der Flüssigkeit durch chlorsaures Kali vollständig oxydirt und als bernsteinsaures Oxyd gefällt. Die Menge desselben entsprach 86,857 Proc. Metall. Ich untersuchte dasselbe auf die Gegenwart von Phosphorsäure durch Glühen mit kohlensaurem Kali-Natron und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser. Aus dieser Auflösung wurde die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Die Menge des geglühten Niederschlags entsprach 0,070 Proc. Phosphor.

In der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit waren Nickel- und Kobaltoxyd zu bestimmen. Beide wurden, nachdem das Filtrat stark concentrirt und darauf durch Salzsäure angesäuert war, nach der Liebig'schen Methode durch Kali und Blausäure u. s. w. geschieden. Der Gehalt an Nickel war 9,917 Proc., Kobalt dagegen 0,745 Proc.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand hatte ein Gewicht von 0,0388 Grm. = 0,975 Proc. Er war von schwarzer Farbe, pulverig, nur einzelne etwas lichtere und glän-

Theilchen zeichneten sich in der Masse aus. Durch Hülfe des Magneten liefs sich eine gröfsere Menge der schwarzen Theilchen scheiden und namentlich waren es die glänzenden Körnchen, die diesem folgten, die aber auch unter dem Mikroskope bei 200facher Vergröfserung keine bestimmte Structur bemerken liefsen und an denen ich die gelbliche Farbe, wie sie der Schreibersit zeigt, vermifste. Das Gewicht dieser durch den Magnet gesonderten Theile war 0,0180 Grm., enthielt aber wahrscheinlich noch anhaftende Staubtheilchen, obgleich diese so vollständig als möglich durch wiederholtes Abschlämmen beseitigt waren. Eine geringe Menge wurde zur Ausführung von Löthrohrversuchen, namentlich um auf die Anwesenheit von Chrom zu prüfen, benutzt; dasselbe fand sich aber nicht vor.

Die zurückgebliebenen 0,0178 Grm. lösten sich in Salzsäure nicht, dagegen in Königswasser. Die Auflösung wurde stark eingedampft, mit kohlensaurem Natron versetzt, zur Trockne gebracht und geglüht; der Rückstand darauf mit Wasser ausgelaugt u. s. w. und daraus die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Der Gehalt an Phosphor berechnete sich in dem geglühten Niederschlage zu 0,002 Grm.

Eisen- und Nickeloxyd wurden in ein wenig Salzsäure aufgelöst und beide durch Benutzung von kohlensaurem Baryt in der Kälte getrennt, nachdem die freie Säure so viel als möglich entfernt war. Nickel war vorhanden 0,005 Grm., Eisen 0,010 Grm.

Der nicht magnetische Theil des unlöslichen Rückstandes bildete ein schwarzes glänzliches Pulver, in welchem sich durch das Mikroskop einige weifse, auch gelbliche Pünktchen erkennen liefsen, deren Natur ich nicht zu bestimmen vermag, da sie zu klein erschienen. Ihre Anwesenheit scheint mir auch keine Bedeutung zu haben, indem sie leicht durch zufällige Umstände herbeigeführt seyn kann. Ich habe keinen Grund, diese wenigen Pünktchen, wie bei anderem Meteoreisen, für Olivin oder Feldspathmasse zu halten. Das Gewicht des Rückstandes war 0,0118 Grm.

Salpetersalzsäure löste ihn nicht, auf Platinblech erhitzt, verglimmte er zum gröfsten Theile, indem eine bräunliche Asche hinterblieb und demnach schien er meist aus Kohle bestanden zu haben. Die Asche löste sich in Salzsäure und bestand aus Eisenoxyd; nur die einzelnen nur durch das Mikroskop zu unterscheidenden erdigen Pünktchen widerstanden der Einwirkung der Säure.

In 100 Theilen ist mithin die Zusammensetzung dieses Meteoreisens:

Fe	86,857		
Ni	9,917		
Co	0,745		
P	0,070		
S	0,553		
unlösl. Rückstand	0,975	0,524 Kohle und Fe	
		0,451	0,053 P
			0,132 Ni
			0,265 Fe
	99,117.		

Wird der Schwefel mit dem Eisen zu F́e verbunden angenommen, so würden von diesem 0,941 erforderlich seyn, mithin 85,916 Proc. übrig bleiben und die Menge des F́e 1,494 Proc. betragen, während das zurückbleibende Fe gegen Ni und Ca annähernd die neunfache Atomenmenge ausmacht.

Nach der vorstehenden Analyse ist das Meteoreisen aus der Misteca mithin von der am häufigsten vorkommenden Zusammensetzung und besteht aus einem kohle- und kobalthaltigen Nickeleisen, und ebenso hat der in Salzsäure unlösliche Rückstand die charakteristische Zusammensetzung aus Phosphor, Nickel und Eisen.

Da es mein Wunsch war, über die Beschaffenheit dieses Rückstandes einen näheren Aufschlufs zu erhalten und zu erforschen, ob die von Lawrence Smith angegebene Zusammensetzung immer dieselbe sey, so wurden noch einige Analysen von Meteoreisen ausgeführt, deren Resultate ich zunächst hier mittheile.

Meteoreisen von Ocatitlan.

Von diesem Meteoreisen erhielt ich das zur Untersuchung nöthige Material durch Hrn. Dr. Krantz. Derselbe hat über diesen Aërolithen in d. Verh. d. naturf. Vereins der preufs. Rheinl. und Westphal. Jahrg. 12, 1855, Bd. XLVII berichtet. Theile von der Oberfläche der fast runden 27 Pfund schweren Masse wurden zur Ausführung einiger vorläufiger Versuche verwendet. Diese Eisenmasse ist mit einer starken, sich leicht abbröckelnden Rinde vom Ansehen des Brauneisens in bedeutender Stärke bedeckt. Die Oxydation ist viel stärker als bei anderem Meteoreisen, z. B. dem von Xiquipilco. Angeätzte Flächen sind von diesem Eisen noch nicht dargestellt, jedoch an der von Dr. Krantz a. a. O. beschriebenen kleineren Masse desselben Fundorts, welche die Widmannstätten'schen Figuren von ausgezeichneter Schönheit zeigt, die aber leider bald, in Folge des ungleich in derselben verbreiteten Schwefeleisens, anlaufen. In den Rissen an der Oberfläche sammeln sich mit der Zeit förmliche kleine Tröpfchen an, die, wie schon bei anderem Meteoreisen bemerkt, Chloreisen aufgelöst enthalten. Hin und wieder zeigen sich in der braunen Rinde dieses Eisens grünlich gelbe Pünktchen, die durch ihre Farbe an Grüneisenstein erinnern.

In der oxydirten abgebröckelten Rinde finden sich einzelne Theile, die schon durch das Auge einen gröfseren Reichthum von Phosphornickeleisen erkennen lassen. Sie bilden metallisch glänzend dünne Blättchen von gelblich grauer Farbe, die von der leichter oxydirbaren Hauptmasse nur locker zusammengehalten werden. Ihre Vertheilung war in solchen Stückchen der Menge nach ungleichförmig, jedoch bildeten sie parallele Lagen und sie konnten in einzelnen Blättchen erhalten werden, wenn die Rinde mit verdünnter Salzsäure digerirt wurde. An dem nicht oxydirbaren Eisen zeichneten sich diese Theile ebenfalls durch ihre Farbe und ihren Glanz aus, und auch hier liefsen sich einzelne mechanisch trennen, etwa wie bei dem bekannten Meteoreisen von Arva. Die Blättchen sind biegsam, ela-

stisch und bei vorsichtiger Behandlung selbst zu spalten. Werden sie mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, so findet kaum eine Wasserstoffentwickelung statt, während die von den Blättchen freien Eisentheile dieses schnell entwickeln, und eingemengtes Schwefeleisen sich durch freiwerdendes Schwefelwasserstoffgas zu erkennen giebt.

3,46 Grm. von allem Oxyde freies Meteoreisen von der durch Dr. Krantz beschriebenen kleineren Masse, an welchem die Blättchen in großer Menge zu bemerken waren, wurden in Salzsäure gelöst, das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas durch Kupfersolution geleitet und aus den sich bildenden Schwefelkupfer die Menge des Schwefels bestimmt, welcher mit Fe als $\acute{Fe}$ angenommen wurde.

Das Gewicht des unlöslichen Rückstandes war 0,173 Grm. = 5,0 Proc., eine Menge, welche in dieser Gröfse nur durch die absichtlich getroffene Auswahl des Materials herbeigeführt wurde und das Durchschnittsverhältnifs, der Schätzung nach, etwa um das Doppelte übersteigen möchte. Der Rückstand enthielt 0,003 Grm. eines schwarzen, matten, dem Magnet nicht folgenden Pulvers, welches beim Erhitzen verglimmte und dabei eine bräunliche Asche von Eisenoxyd hinterliefs. Ferner bestand der Rückstand aus dem magnetischen Phosphornickeleisen, das bei der ersten Einwirkung der Salzsäure auf das Meteoreisen sich in Gestalt von Blättchen ausgeschieden hatte, beim stärkeren Digeriren aber zu kleinen Schuppen zerfiel, wie sie das meiste von mir so behandelte Meteoreisen bildete. Durch Glühen unter Luftzutritt verändern sich diese nicht, behalten ihren Glanz, nur wird die Farbe ein wenig dunkler; ihr specifisches Gewicht ist etwas über 7,0. In seinem ganzen Verhalten zeigte dieser Theil des Rückstandes die meiste Uebereinstimmung mit dem Schreibersit, so wie er von Law. Smith beschrieben wird. Bei seiner Zerlegung gab er P 0,006, Ni 0,016, Fe 0,146.

Nach Abzug des eingemengten Schwefeleisens ist die Zusammensetzung dieses Meteoreisens:

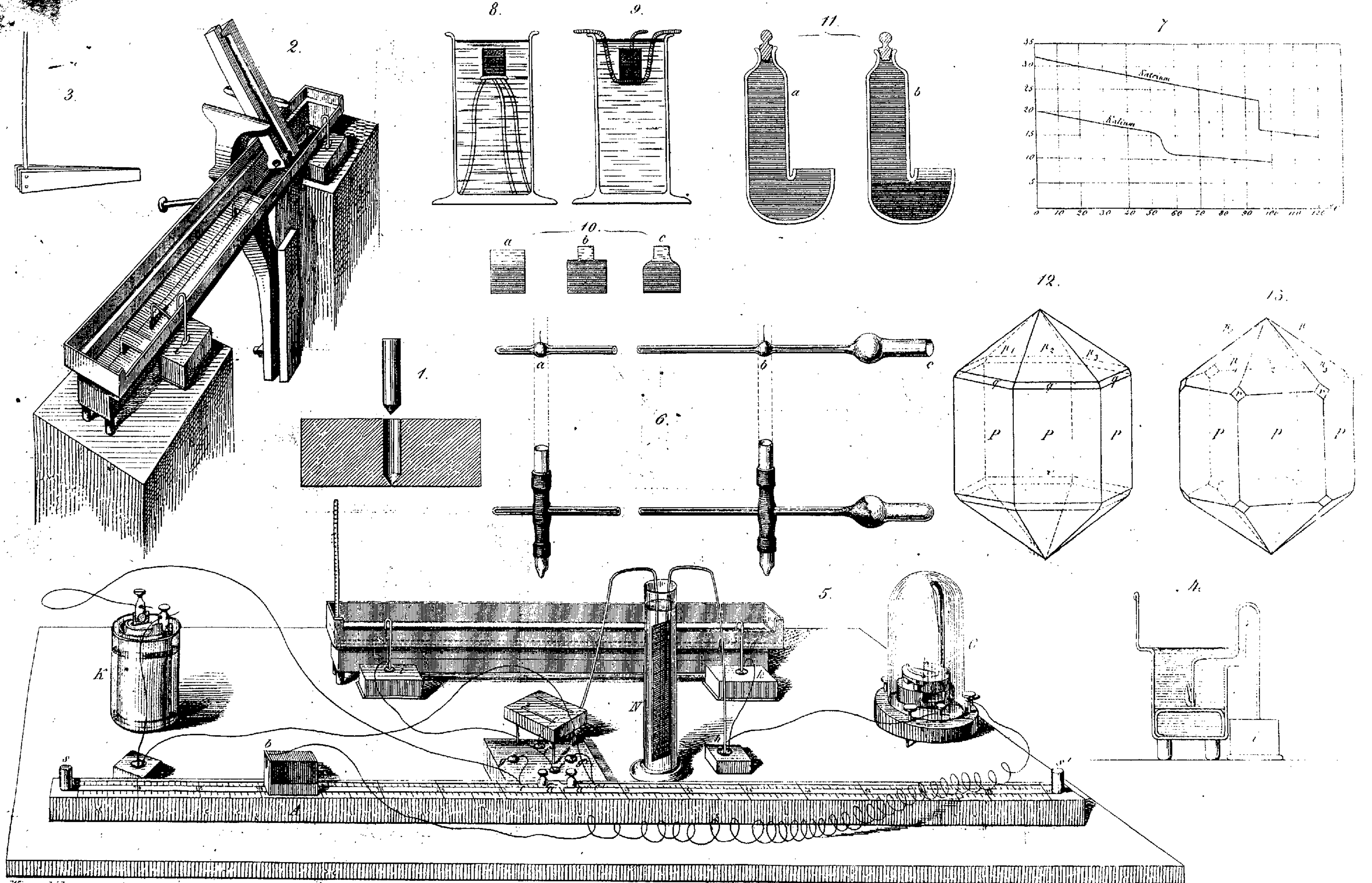
Fe	85,49 Proc.		
Ni	8,17		
Co	0,56		
P	Spuren		
Cu u. Mg	desgl.		
unlösl. Rückstand	5,00	0,07 eisenhaltige Kohle	
		4,93 Phosphornickeleisen	0,17 P
			0,46 Ni
			4,22 Fe
	99,12 Proc.		

Eine kleine Lamelle des Phosphornickeleisens wurde benutzt, um ihre Löslichkeit in Salzsäure etwas näher zu prüfen. Es fand sich dabei in Uebereinstimmung mit anderen Versuchen, dafs verdünnte Salzsäure fast ohne alle Einwirkung bleibt, concentrirte dagegen die Verbindung zersetzt. Ueberhaupt haben mir alle meine Versuche gezeigt, dafs die Masse bei weitem weniger der Einwirkung der Salzsäure widersteht, als gewöhnlich angenommen wird [1]).

Hr. Burkart hält es nicht für unwahrscheinlich, dafs das Meteoreisen von Xiquipilco und auch das von Istlahuaca mit dem von Ocatitlan übereinstimmen und alle von einem Falle herrühren [2]), eine Annahme, zu welcher allerdings die angeführten Gründe veranlassen können, zumal auch die äufsere Beschaffenheit dieser Massen manches Aehnliche besitzt. Die Resultate der vorstehenden Analyse können ebenfalls auf eine gemeinschaftliche Abstammung hindeuten, indem die Menge von Ni und Fe in dem Haupttheile so ziemlich dieselbe ist, ein Verhältnifs, welches das meiste Meteoreisen, aber auch solches unzweifel-

1) Bei der Auflösung eines Bruchstückes der oxydirten Rinde in Salzsäure hinterblieb der Rückstand von gewöhnlicher Beschaffenheit von gelblich grüner Farbe. Ich digerirte denselben nach Trennung der Kohle noch längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, wobei ein grofser Theil sich löste und ein *schwererer kupferrother* Rückstand in Gestalt von Flimmerchen sich abschied. Die Menge desselben war zu gering, um ihn weiter untersuchen zu können. Er war sehr stark magnetisch, löste sich in Salpetersäure und enthielt die gewöhnlichen Bestandtheile, nur schien Fe in geringerer Menge vorhanden zu seyn.

2) Vergl. Leonhard und Bronn neues Jahrb. 1856, S. 303.



Wagenschieber sc.

haft von den verschiedensten Fundstellen, zeigte. Indessen finden sich doch bei dem von den genannten Orten Abweichungen, welche mit der Annahme Burkart's nicht vereinbar zu seyn scheinen. Das Eisen von Xiquipilco ist in der neueren Zeit mehrfach untersucht worden; die Ergebnisse der verschiedenen Analysen variiren aber untereinander in dem Grade, dafs sie eine Vergleichung mit denen von anderem Meteoreisen kaum zulassen und den Beweis liefern, dafs hier wie im Roheisen, chemische Verbindungen mit anderen Stoffen nur gemengt sind. So variiren die Angaben über den Eisen- und Nickelgehalt in dem Hauptttheile des Aërolithen von Xiquipilco bis 4 Proc., und das so charakteristische Phosphornickeleisen giebt Uricoechea[1]) zu 2,99 Proc., Boecking[2]) zu 1,009 Proc., Pugh[3]) zu 0,56 und 0,344 Proc. an, oder incl. des Graphits und der erdigen Theile, betrüge überhaupt der unlösliche Rückstand im Ganzen, nach den genannten Analytikern 4,1 Proc., 1,982 Proc., 0,9 Proc., 0,568 Proc. Es beweisen diese verschiedenen Angaben, wie ungleichförmig die unlöslichen Theile in dem Nickeleisen verbreitet sind. Wird angenommen, dafs in dem von mir untersuchten Stückchen Eisen von Ocatitlan auch die doppelte Menge von Phosphornickeleisen enthalten gewesen sey, als diefs sonst im Durchschnitt darin verbreitet ist, und werden die Resultate meiner Analyse darnach reducirt, so findet sich allerdings eine grofse Uebereinstimmung mit dem Eisen von Xiquipilco nach Boecking's Untersuchung; dagegen bleiben sich die Resultate der anderen Analysen selbst untereinander zu fern, als dafs der Schlufs auf Identität dieser Aërolithen dadurch wahrscheinlich gemacht werden könnte. Etwas dem Olivin Aehnliches oder ein blaues oder rothes Mineral, wie Uricoechea, oder ein weifses und gelbliches, wie Boecking in dem Eisen von Xiquipilco fanden, habe ich in dem von Ocatitlan auch bei der genaue-

1) Annalen der Chemie und Physik, Bd. 91, S. 249 u. f.
2) v. Leonhard und Bronn, neues Jahrb. 1856, S. 309.
3) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XCVII, S. 383.

sten Untersuchung mit dem Mikroskop nicht bemerkt. Eine fast noch gröfsere Uebereinstimmung wie zwischen diesen Eisenmassen findet sich mit der von Hrn. Burkart beschriebenen und mir untersuchten aus der Misteca, mit welcher jedoch eine Verwechselung nicht vermuthet werden kann, da beide in den angeätzten Flächen sich verschieden verhalten, das der Misteca kein Chloreisen bemerken läfst, sein Phosphornickeleisen in anderen Verhältnissen zusammengesetzt ist und Hrn. Burkart's Angabe über die Richtigkeit der Fundstelle keinen Zweifel zuläfst.

Meteoreisen von Cosby's Creek, Cocke County, Tennessee.

Dieses schon von Shepard[1]) untersuchte Meteoreisen unterwarf ich einer Analyse, da mir von demselben ein Bruchstückchen von 4 Grm. zu Gebote stand, welches die in Salzsäure unlöslichen Lamellen sehr deutlich zeigte. Ich theile die Resultate meiner Analyse hier ebenfalls mit, indem sie von denen Shepard's abweichen. Das specifische Gewicht dieses Eisens fand ich zu 7,257. Der unlösliche Rückstand wog 0,083 Grm. = 2,075 Proc. Eine Entwickelung von Schwefelwasserstoff hat bei der Auflösung nicht stattgefunden, und durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle waren in der Auflösung nicht vorhanden.

Der Rückstand bildete meistentheils ein schwarzes, stark abfärbendes Pulver, in welchem die gelblich metallisch glänzenden Theilchen in Gestalt kleiner Schuppen in grofser Menge vorhanden waren und leicht durch den Magnet gesondert werden konnten. Das schwarze amorphe Pulver wog 0,0077 Grm., verbrannte, auf Platinblech erhitzt, lebhaft und hinterliefs eine Spur eines aus Eisenoxyd bestehenden Rückstandes. Die mit dem Magnet ausgezogenen und durch Abschlämmen von aller Kohle befreiten Theile besafsen eine ins Bräunliche gehende graue Farbe und ein specifisches Gewicht von 6,99.

1) Silliman's Journ. 1842, Octb.

Im Ganzen fand ich die Zusammensetzung aus:

	Fe	90,096
	Ni	6,521
	Co	0,332
	P	0,021
unlöslicher Rückstand.		0,175 Kohle
		1,802 Fe
		0,183 Ni
		0,068 P
		99,198

Meteoreisen von Zacatecas.

Durch die Güte des Hrn. Burkart erhielt ich ein Stückchen Meteoreisen von Zacatecas, welches ich schon früher untersucht habe zur Wiederholung der Analyse [1]). Dieselbe war wünschenswerth, da Manrofs [2]) die Resultate einer Analyse eines Meteoreisens von unbekanntem Fundorte publicirt hat, welches äufserlich Aehnlichkeit mit dem vom Zacatecas besitzt und auch beim Anätzen der Flächen manches Uebereinstimmende mit diesem zeigte. Hr. Burkart scheint daher die Möglichkeit zu unterstellen, dafs beide Aërolithen von Einem Falle herrühren [3]). Indessen glaube ich, dafs dieser Annahme Manches entgegensteht. In dem Meteoreisen von unbekanntem Fundorte, welches Woehler beschrieben und Manrofs analysirt hat, fanden sich Körnchen von Olivin und ein Körnchen eines apfelgrünen Minerals. Dergleichen fand ich in dem Eisen von Zacatecas nicht, und wenn auch die Resultate der Analysen selbst bei Aërolithen von Einem Fundorte keine vollkommene Uebereinstimmung zeigen können, so differirt doch die Menge der einzelnen Bestandtheile hier zu sehr, um sie als von Einem Falle herrührend annehmen zu können.

Bei der Wiederholung der Untersuchung des Eisens von Zacatecas habe ich auch jetzt in diesem keine erdigen

1) Pogg. Ann. Bd. 78, S. 406 u. f.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 252.

3) v. Leonhard und Bronn, neues Jahrb. 1856, S. 296 u. f.

Mineralien bemerkt. Der nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure erhaltene unlösliche Rückstand wurde durch das Mikroskop bei 200facher Vergröfserung geprüft; derselbe zeigte sich aber vollkommen homogen. Es könnte angenommen werden, dafs die wenigen Olivintheilchen durch starkes Digeriren mit Salzsäure zersetzt worden wären, da die Eisensolution ein wenig Bittererde enthielt; in diesem Falle aber hätte sich auch Kieselsäure müssen nachweisen lassen, die aber nicht vorhanden war, und überdiefs wurde zur Auflösung nur verdünnte Salzsäure angewendet, und die Einwirkung dieser nur durch unbedeutende Erwärmung unterstützt.

Bei der Bestimmung der wesentlicheren Bestandtheile dieses Meteoreisens erhielt ich bei meiner neueren Untersuchung eine so genügende Uebereinstimmung mit meiner früheren, und eine solche Abweichung mit den von Manrofs publicirten Resultaten, dafs ich das von diesem untersuchte Eisen als nicht von Zacatecas herstammend annehmen mufs. Ich fand Fe 85,42, Ni 9,73, Co 0,44 Proc.; dagegen Phosphornickeleisen 1,05 Proc.

Meteoreisen von Arva.

Dieses schon von Patera[1]) und Loewe[2]) untersuchte Eisen zeichnet sich durch den Einschlufs von sehr vielem Schwefeleisen und von vielen gröfsern gelblich grünen Blättchen aus, in welchem ich die als Schreibersit bezeichnete Verbindung im reinsten Zustande zu finden glaubte. Um von dieser eine etwas gröfsere Menge erhalten zu können, wurden Stückchen des Aërolithen benutzt, in welchem sich diese Lamellen in gröfserer Zahl zeigten.

Bei der Auflösung dieses in so grofser Menge im Meteoreisen enthaltenen Schwefeleisens findet eine starke Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas statt. Das Gas wurde durch Kupfersolution geleitet, und das sich bildende Schwe-

1) Oester. Blätter für Literatur. 1847, No. 175 und 694.
2) Haidinger's Berichte Bd. 3, S. 62 und 70. Journal für praktische Chemie Bd. 46, S. 183.

felkupfer zur weiteren Bestimmung des Schwefels verwendet. Der Gehalt von diesem betrug 15,359 Proc. Die Auflösung des Eisens war durch verdünnte Salzsäure und nur unter geringer Temperaturerhöhung bewirkt worden.

Die Menge des unlöslichen Rückstandes betrug 5,906 Proc.

Die Zusammensetzung war:

Fe	74,176	
Ni	4,145	
Co	0,213	
S	15,359	
P	0,198	
unlöslicher Rückstand	5,906	3,006 Fe
		0,594 Ni
		0,236 P
		0,900 Kohle
		1,170 Kohle, als Graphit
Cr	Spuren	
	99,997	

Wird der S mit dem Fe zu $\acute{Fe}$ verbunden angenommen, so würden dazu 26,152 erforderlich seyn und die ganze Menge des Schwefeleisens 41,511 Proc. betragen. Werden diese von der übrigen Masse des Meteoreisens abgerechnet, so würde die Zusammensetzung sich ergeben zu:

Fe	82,112	
Ni	7,106	
Co	0,364	
P	0,338	
Phosphornickeleisen	6,557	5,138 Fe
		1,015 Ni
		0,403 P
C	1,537	
Graphit	2,000	
Cr	Spuren	
	100,014.	

Es würden mithin auch bei diesem Eisen auf 1 At. Ni ungefähr 11 At. Fe kommen. Der unlösliche Rückstand bildete ein schwarzes mattes Pulver, in welchem kleine Schuppen von gelblich grauer Farbe, die sich durch Glanz auszeichneten, vorhanden waren. Aufserdem finden sich graue glänzende Blättchen darin und, wie sich bei starker Vergröfserung bemerken liefs, einzelne weifse erdige Pünktchen, deren Natur ich nicht näher zu bestimmen vermochte. Dieser Rückstand wurde zunächst mit dem Magnet behandelt, dem alle die gelblichen Theilchen folgten und ebenso die gröfsere Menge der schwarzen Schüppchen. Das, was dem Magnet nicht folgte, war ein schwarzes glanzloses Pulver, welches beim Erhitzen schnell verglimmte, aus Kohle bestand und als Rückstand die erdigen Theile nebst einer Spur Eisenoxyd hinterliefs. Der andere Theil, nachdem er mit Wasser nochmals von anhaftenden Kohletheilchen abgespühlt war, wurde weiter durch Salpetersäure zerlegt; Phosphornickeleisen löste sich und Graphit blieb in Gestalt von Blättchen vereinigt zurück. Dieser wurde später mit schwefel-, salpeter- und kohlensaurem Natron behandelt, wobei der Graphit verbrannte und in dem Rückstand sich noch eine Spur Chrom zu erkennen gab.

Die vorstehenden Analysen zeigen, wie die früheren, dafs der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand von Meteoreisen, nach der Beseitigung von Kohle, Graphit, erdigen Theilen u. s. w. eine aus Phosphor, Nickel und Eisen bestehende Verbindung ausmacht. Diese ist es, welche mit dem Namen *Schreibersit* bezeichnet wurde, und welche nach Lawrence Smith von der stets gleichen Zusammensetzung von 1 At. Phosphor gegen 2 At. Nickel und 4 At. Eisen, einen constanten Bestandtheil des meteorischen Eisens ausmachen soll. Sie zeigte mir freilich aus den verschiedensten Massen dargestellt, eine Uebereinstimmung in ihrem magnetischen Verhalten so wie in ihrer geringen Löslichkeit in verdünnter Salz- oder Salpetersäure; wird aber die äufsere Beschaffenheit dieses Rückstandes von verschiedenen Aërolithen verglichen, so finden sich bedeutende Ab-

weichungen. Die Farbe ist nicht immer die gelbe oder gelblichgrüne; der Rückstand von dem Eisen aus der Misteca ist grün, etwa wie die zarten Blättchen aus dem Eisen von Ocatitlan. Wird die gelbliche Farbe als etwas Charakteristisches für den Schreibersit angesehen, so kann selbst die Verbindung aus dem Braunauer Eisen, welche die angegebene Zusammensetzung haben soll, und worauf die Untersuchung von L. Smith basirt ist, nicht Schreibersit seyn, indem ich in Uebereinstimmung mit Fischer und Duflos, welche dieses Eisen analysirt haben, ihn nicht gelb, sondern grau finde. Die gelbliche Farbe ist indessen die vorherrschende und geht zuweilen bis zum Braun über, wie bei dem von Cosby's Creek. Aufser der Zusammensetzung der Masse scheint auch die Art, wie diese in dem Eisen verbreitet ist, hierauf von Einflufs zu seyn. In dünnen Lamellen, so wie sie in dem Eisen an der Bildung der Widmannstaetten'schen Figuren Antheil zu nehmen scheint, ist sie meist heller, in stärkeren Schuppen vereinigt dagegen bräunlich. Der Rückstand bildet entweder krystallinische Theilchen, blattförmige Massen, die elastisch und fast spaltbar sind (Ocatitlan, Arva) oder Schuppen (Cosby's Creek) oder auch fast pulverige Theile, die ein krystallinisches Gefüge nur schwierig bemerken lassen, (Zacatecas). Das specifische Gewicht des Rückstandes habe ich in einigen Fällen zu bestimmen gesucht, was jedoch mit so geringen Quantitäten Schwierigkeiten darbot, welche die Resultate zu unsicher machen, um einen gröfseren Werth darauf legen zu können; es scheint immer gegen 7 zu seyn.

Das Verhalten vor dem Löthrohre zeigte nichts Besonderes. Für diese Versuche habe ich den bei anderer Gelegenheit gesammelten Rückstand aus dem Meteoreisen von Cocke vorzugsweise verwendet. Er gab die Reactionen von P, Fe, Ni und schmilzt auf der Kohle zu einer dem Magnete folgenden Kugel.

Das Verhalten gegen Säuren ist angegeben. Verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure greifen ihn sehr wenig an,

concentrirte dagegen stärker und Salpetersalzsäure bewirkt die Auflösung ziemlich schnell. Es drängt sich mir nach meinen Erfahrungen die Ansicht auf, dafs die Phosphorsäure, welche in der durch Salzsäure dargestellten Eisensolution fast immer vorhanden ist, nur von einer partiellen Zersetzung des Phosphornickeleisens herrührt und mithin die Anwendung von zu concentrirter Salzsäure zur Auflösung des Eisens vermieden werden mufs.

Nach den Resultaten der vorstehenden Untersuchungen ist das Verhältnifs von P, Ni und Fe des unlöslichen Rückstandes in den verschiedenen Aërolithen:

	Cosby's Creek.		Misteca.		Ocatitlan.	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
P	3,33 —	3,23	11,61 —	10,77	3,54 —	3,23
Ni	8,88 —	9,25	29,95 —	30,86	10,14 —	9,25
Fe	87,77 —	87,61	58,36 —	58,37	86,32 —	87,61
	100,09	100,09	100,02	100,00	100,00	100,09
	1 : 3 : 30		1 : 3 : 6		1 : 3 : 30	

	Cocke County.		Arva.	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
P	3,34 —	3,23	6,14 —	5,74
Ni	8,94 —	9,25	15,47 —	16,45
Fe	87,72 —	87,61	78,36 —	77,81
	100,00	100,09	99,97	100,00
	1 : 3 : 30		1 : 3 : 15	

Die Verbindung von 1 : 2 : 4 ist demnach keineswegs die allgemein vorkommende, sondern P, Ni und Fe können in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammentreten und Massen bilden, die in ihren Haupteigenschaften übereinstimmen. Vielleicht wird Phosphornickeleisen in dem Verhältnifs, wie es den Schreibersit bilden soll, PNi_2Fe_4, weniger noch von Salzsäure angegriffen als andere, und darin dürfte der Grund wohl liegen, dafs Lawrence Smith bei seinen Untersuchungen mehrerer amerikanischer Aërolithe Phosphorsäure in dem auflöslichen Theile des Eisens nicht wahrgenommen hat.

VI. *Ueber die Schmelz- und Siedepunkte der Glieder einzelner Triaden; von P. Kremers.*

Im Folgenden findet man eine kurze Zusammenstellung von dem, was über die relativen Temperaturen der Schmelz- und Siedepunkte bei den Gliedern einzelner Triaden bereits beobachtet wurde. Man wird die Angaben, worauf die folgenden Zusammenstellungen fufsen, sämmtlich entweder in dem Handbuche der Chemie von L. Gmelin, oder in den Lehrbüchern von Berzelius und Mitscherlich, oder in den Jahresberichten von Liebig und Kopp, oder endlich an anderen näher bezeichneten Orten wiederfinden.

Die zunächst folgende Tabelle soll die relative Lage der Schmelzpunkte darstellen. Sowohl hier als auch in der weiter unten folgenden Tabelle der Siedepunkte sind die Glieder der einzelnen Triaden immer in derselben Weise geordnet; sie folgen so aufeinander, wie die Gewichte der Atome zunehmen; die relative Lage der Schmelz- und Siedepunkte ist durch das eingeschobene Zeichen

niedrigerer $<$ höherer Schmelz- und Siedepunkt

dargestellt.

Relative Lage der Schmelzpunkte.

Li[1]	$>$	Na	$>$	K	(Gmel.)
		NaFl	$>$	KFl	(Fremy)[2]
		NaO, CO_2	$<$	KO, CO_2	(Berz.)
LiCl	$<$	NaCl			(Berz.)
LiO, SO_3	$<$	NaO, SO_3			(Berz.)
		NaO, NO_5	$<$	KO, NO_5	(Person)[3]
		Sr	$>$	Ba	(Gmel.)
CaO			$>$	BaO	(Gmel.) (Mitsch.)
CaO, CO_2			$<$	BaO, CO_2	(Mitsch.)
CaO, SO_3			$<$	BaO, SO_3	(Mitsch.)

1) 180° C. Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 94, 109.
2) *Ann. chim. phys.* 47, 46.
3) Jahresb. für 47 und 48.

Mg[1]	>	Zn	und	Cd	
Mg Cl	>>[2]	Zn Cl	<	Cd Cl	(Berz.)
Hg	<	Pb	<	Ag	
Hg Cl			>	Ag Cl	(Mitsch.)
		Pb O, SO_3	>	Ag O, SO_3	(Berz.)
Cl	<	Br	<	J	
Zn Cl	<	Zn Br			(Berz.)
		PBr_3	<	PJ_3[3]	
		Λ			
$AsCl_3$	<	$AsBr_3$	<	AsJ_3	(Gmel.)
Λ		Λ			
$SbCl_3$	$\gtrless$	$SbBr_3$			(Mitsch.) (Gmel.)
S Cl	und	S Br	<	S J	(Gmel.)
SO_2Cl	<	SO_2Br			(Jahresb. 54, S. 308)
PCl_3O_2	<	PBr_3O_2			(Jahresb. 55, S. 301)
		C_2HBr_3	<	C_2HJ_3	(Gmel.)
C_2NCl	<	C_2NBr	<	C_2NJ	(Gmel.)
		$C_4H_4Br_2$	<	$C_4H_4J_2$	(Gmel.)
$C_{14}H_5O_2Cl$	<	$C_{14}H_5O_2Br$	und	$C_{14}H_5O_2J$	(Gmel.)
$C_{16}H_8Cl_2$	<	$C_{16}H_8Br_2$			(Gmel.)
Na Cl			>	Na J	(Berz.)
Sr Cl			>	Sr J	(Berz.)
S	<	Se[4]	<	Te	(Mitsch.)
SO_2	<	SeO_2	<	TeO_2	
SO_3			<	TeO_3	
S Cl			<	Te Cl	(Berz.)
S Br			<	Te Br	(Berz.)
SBr_2			<	$TeBr_2$	(Berz.)
P	<	As	<	Sb	
		AsO_3	<	SbO_3	(Mitsch.)
		AsO_5	<	SbO_5	(Gmel.)
PS_2	<	AsS_2			(Gmel.)
PS_3	<	AsS_3			(Gmel.)
Pb O, PO_5			<	Pb O, SbO_5	(Berz.)
PCl_5			>	$SbCl_5$	(Gmel.)
		$VaCl_3$	<	$WoCl_3$	(Berz.)

1) Mäfsige Rothglühhitze. Bunsen, Jahresb. 1852.
2) Bezieht sich auf beide nachfolgenden Atome.
3) $PJ_3 = 55^0$. Corenwinder, Jahresb. 1850.
4) Se krystallisirt $= 217^0$. Hittorf, Jahresb. 1851.

S	$\ll$	Cr	$>$	Se	(Gmel.)
SO_3	$<$	CrO_3			
SCl	$<$	$CrCl$			(Berz.)

Um nun etwas näher auf die einzelnen Triaden der vorstehenden Tabelle einzugehen, so verhält sich die Triade Na, um mich in Folge eines kürzeren Ausdruckes zu bedienen, negativ, d. h. das leichteste Atom hat den höchsten und das schwerste Atom den niedrigsten Schmelzpunkt. Ebenso verhält sich auch, den vorliegenden Beobachtungen zufolge, die jener so ähnliche Triade Sr. Wenn zu den Gliedern der Triade Sr das Atom O hinzutritt, so wird dadurch ihr Verhalten noch nicht geändert, wohl aber, wenn überdiefs noch ein anderer Atomencomplex hinzutritt, wie etwa CO_2 oder SO_3. Ob ein Atom O, zu den Gliedern der Triade Na hinzutretend, ebenfalls nicht das ursprüngliche Verhalten ändert, ist noch nicht entschieden; wenn aufser diesem Atom noch einer der beiden Atomencomplexe CO_2 und SO_3 hinzutritt, so wird auch hier das Verhalten geändert, wie es bei der Triade Sr der Fall war. Das einzige der vorgenannten Atome, dessen Eintritt das Verhalten der Triade Na nicht ändert, ist auch wieder eines der leichtern, nämlich Fl. In einer andern Triade, nämlich Zn, scheint dagegen nicht einmal das Atom Cl eine Aenderung des Verhaltens zu bewirken.

Die Triade Br verhält sich positiv; sie bleibt es in Verbindung mit einer Reihe der verschiedenartigsten Atomencomplexe; sie wird dagegen negativ in Verbindung mit dem Atom Na und merkwürdiger Weise auch wieder in Verbindung mit dem homologen Atom Sr. Wird die Triade As mit der Triade Br_3 combinirt, so erhält man die Nonade $AsBr_3$, welche, soweit die Versuche reichen, nach allen Richtungen hin positiv ist.

Nur wenige der vorstehenden Triaden sind in soweit untersucht, dafs sie darüber Aufschlufs geben können, ob die Modification des mittleren Schmelzpunktes positiv oder negativ ist, ob der mittlere Schmelzpunkt zwischen den beiden andern liegt, oder ob die Modification desselben so

bedeutend ist, dafs er jene Gränzen überschreitet. In vier Fällen (Na, Pb, ZnCl und Se) ist die Modification positiv, in zweien (As und Cr) ist sie negativ. In einem der letztern (Cr) und wahrscheinlich auch in einem der ersteren Fälle (ZnCl) ist die Modification so bedeutend, dafs der mittlere Schmelzpunkt die durch die beiden andern gegebenen Gränzen überschreitet. Da indefs die vorstehende Tabelle neben diesen beiden Fällen sieben andere aufweisen kann, in welchen der mittlere Schmelzpunkt immer zwischen denen der beiden Endglieder liegt, so wird man, aller Wahrscheinlichkeit nach, nur selten einen falschen Schlufs ziehen, wenn man Letzteres als Regel annimmt und demgemäfs Triaden bei blofs zwei bekannten Gliedern als positiv oder negativ bezeichnet. Vorstehende Bemerkung glaubte ich hier anführen zu müssen, um die obige Eintheilung der Triaden in positive und negative nicht allzusehr als willkührlich erscheinen zu lassen.

Relative Lage der Siedepunkte.

		Na	<	K*	(Mitsch.)
		NaO, aq	>	KO, aq	(Gmel.)
Li Cl	<	NaCl	>	KCl*	(Berz. Gmel.)
		NaJ	>	KJ	(Berz.)
Hg	<	Pb	<	Ag*	
HgCl	<	PbCl			(Mitsch.)
		Zn	>	Cd	(Gmel.)
S	<	Se	<	Te*	(Gmel.)
SO_2	<	SeO_2	<	TeO_2*	(Gmel.)
SO_3			<	TeO_3*	(Gmel.)
SCl			<	TeCl*	(Gmel.)
$C_4H_6S_2$	<	$C_4H_6Se_2$			(Gmel.)
P	<	As	<	Sb*	(Gmel.)
		AsO_3	<	SbO_3*	(Gmel.)

Cl	<	Br	<	J *	
PCl_3					
Λ					
$AsCl_3$	<	$AsBr_3$ *			(Gmel.)
Λ		Λ			
$SbCl_3$ *	<	$SbBr_3$ **			(Gmel. Mitsch.)
PCl_5	<	PBr_5			(Gmel.)
C_2H_3Cl	<	C_2H_3Br	<	C_2H_3J	(Gmel.)
C_2HCl_3	<	C_2HBr_3			(Gmel.)
C_2NCl	<	C_2NBr	<	C_2NJ *	(Gmel.)
C_4H_5Cl			<	C_4H_5J	(Gmel.)
C_4H_3Cl	<	C_4H_3Br	<	C_4H_3J	(Gmel.)
$C_4HO_2Cl_3$	<	$C_4HO_2Br_3$			(Gmel.)
C_4AsH_6Cl			<	C_4AsH_6J	(Gmel.)
$C_{10}H_{11}Cl$			<	$C_{10}H_{11}J$	(Gmel.)
$C_4H_4Cl_2$	<<	$C_4H_4Br_2$	>	$C_4H_4J_2$ *	(Gmel.)
Na Cl			>	Na J *	(Berz.)
MoO_3			<	WoO_3	(Rose, anal. Chem.)
S	<<	Cr	>	Se *	
SO_3	<	CrO_3 *			

Die vorstehende Tabelle ist, soweit wenigstens der Vergleich durchführbar, der ersteren überaus ähnlich. Sie enthält 19 (durch * bezeichnete) Triaden, welche auch in jener angeführt sind. Unter diesen sind nur zwei (Na und $C_4H_4Br_2$), bei denen die Aufeinanderfolge der Schmelzpunkte eine andere ist, als die der Siedepunkte. Dieser Umstand deutet darauf hin, dafs in vielen Fällen das Temperaturintervall, welches den Schmelz- und Siedepunkt von einander trennt, bei den Gliedern einer Triade mit dem wachsenden Gewichte zunehmen kann und dafs, falls in einzelnen Fällen eine Abnahme beobachtet werden sollte, diese jedenfalls nur gering ist. Es liegen bisher zu wenig Zahlenwerthe vor, als dafs dieser Punkt einigermafsen ausführlich erörtert werden könnte. Die wenigen Triaden, welche hier angeführt werden können, sind hiernächst zusammengestellt. Die erste Linie enthält jedesmal die Temperatur der Schmelzpunkte und die zweite die der Siedepunkte; darunter sind die Differenzen angeführt.

Cl	Br	J	S	Se	Te
	−19	107	110	217	400
	45	187	440	700	starke Rothgl.
	64	80	330	483	<

Hg	Pb	Ag	$SbCl_3$	$SbBr_3$	SbJ_3
−40	325		100	94[1]	
360	Weifsgl.		180	270	
400	<		80	176	

Li	Na	K	HgCl	PbCl	AgCl
	90	58	265		260
	<		295		nicht flüchtig
	<		30	<	

Den vorgenannten lassen sich ferner noch beizählen solche Triaden, bei denen das leichteste Glied keinen flüssigen Zustand zeigt, wohl aber das zweite oder dritte Glied; wie z. B. PCl_5 und PBr_5 oder PCl_5 und $SbCl_5$ und wahrscheinlich auch die Triade AsO_3. Vielleicht gehört hierhin auch die Triade C_2NBr, da, nach den vorliegenden Angaben, der flüssige Zustand des Atoms C_2NCl nicht einmal drei Grade umfafst.

Es mögen nun auch noch alle die Fälle angeführt werden, wo die Distanzen der Schmelz- und Siedepunkte nicht mehr so regelmäfsig zunehmen, wie es bei den vorstehenden Fällen beobachtet wurde.

In den beiden Triaden

PBr_3	$AsBr_3$	$SbBr_3$	und	$C_4H_4Cl_2$	$C_4H_4Br_2$	$C_4H_4J_2$
	22	94			7	71
	220	270			129	80
	198	176			122	9

ist die Distanz bei den Mittelgliedern gröfser als bei den Endgliedern; bei zwei andern Triaden dagegen, nämlich bei As und SeO_2, ist sie bei den Mittelgliedern Null oder sogar Minus, also kleiner als bei den Endgliedern. Die beiden Endglieder zeigen bei der Triade As wieder die obige regelmäfsige Zunahme und ist bei einer so geringen Distanz, wie sie das Atom SO_2 zeigt, ein Gleiches auch

1) Wird wohl etwas über 100 liegen.

wohl für die Endglieder der Triade SeO_2 wahrscheinlich. Die vorliegenden Zahlenwerthe sind folgende:

P	As	Sb	SO_2	SeO_2	TeO_2
43		425	—79		
290		Weifsgl.	—10		
247	<		69		

So lange es blofs die Mittelglieder sind, welche der angeführten Regelmäfsigkeit nicht entsprechen, können die Triaden immer noch den erstgenannten beigezählt werden; es ist alsdann lediglich wieder die Gröfse der Modification, welche die Bildung der Mittelglieder begleitet und mehr oder weniger bedeutende Abweichungen von dem arithmetischen Mittel zur Folge hat. Unregelmäfsig sind nur die Fälle zu nennen, wo die Distanz bei dem leichtesten Gliede gröfser ist, als bei dem schwersten. Fälle dieser Art scheinen selten zu seyn; mir ist wenigstens bisher noch keiner bekannt geworden. Den Fall SO_2, CrO_2, SeO_2 glaube ich nämlich hier nicht anführen zu können, weniger weil das Mittelglied noch hypothetisch ist, als vielmehr, weil es sehr wahrscheinlich ist, dafs das Atom Cr nicht als Mittelglied der Atome S und Se anzusehen ist, sondern dafs es vielmehr ein Glied einer der Triade S, Se, Te conjugirten Triade ist.

Es wird hierdurch das Atom Cr, welches, namentlich in seinen Verbindungen, so unverkennbare Aehnlichkeiten mit dem Atom S hat[1]), keineswegs von letzterem losgerissen. Ist es das erste Glied dieser Triade, so kann es mit dem Atom S wieder ebenso verglichen werden, wie S mit Se verglichen wird. Das Atom Cr steht alsdann zu dem Atom S in demselben Verhältnifs, in welchem etwa das Atom Ca zu dem Atom Li steht. Für diese Annahme spricht auch ein merkwürdiges Verhältnifs

1) Was ich früher (Bd. 99, S. 25) noch nicht angeführt habe, mag hier kurz erwähnt werden, dafs nämlich CaO, CrO_3 nach Mitscherlich sein Löslichkeitsmaximum bei ungefähr 55° hat, wogegen das leichtere Atom CaO, SO_3 es wieder bei einer niedrigern Temperatur (35°) zeigt.

der Atomvolume, welches hier angeführt zu werden verdient.

Die Atomvolume der beiden conjugirten Triaden Na und Sr stehen nämlich in dem Verhältnifs, dafs das Atomvolum der ersteren gröfser ist als das der letzteren, mit anderen Worten, dafs das Atomvolum eines jeden Gliedes der ersteren gröfser ist als das entsprechende der letzteren. Es zeigen hier die homologen Glieder bei gröfserem Gewicht ein kleineres Volum. Das Atom Cr hat auch ein weit kleineres Volum als das Atom S und ist zugleich auch wieder von beiden das schwerere.

Die veränderte Stellung, welche dem Vorangehenden zufolge das Atom Cr einnehmen mufs, wird um so mehr gerechtfertigt erscheinen, je häufiger conjugirte Triaden auftreten. Es mag daher hier das Atom Fl hervorgehoben werden, welches ohne allen Zweifel auch einer der Triade Br conjugirten Triade angehört; es mögen ferner die beiden Atome N und O erwähnt werden, von denen ersteres einer der Triade As und letzteres einer der Triade Se conjugirten Triade angehören kann.

Sollen nun aber solcher conjugirter Triaden immer nur zwei, oder sollen nicht vielmehr deren immer drei seyn, damit, wie drei Atome eine Triade, so auch drei conjugirte Triaden eine höhere Triade bilden u. s. w.

Die beiden conjugirten Triaden Na und Sr sind bisher am ausführlichsten untersucht und wird sich daher, wenn es überhaupt möglich ist, wohl auch am ehesten für diese beiden eine dritte conjugirte Triade finden.

Das Atom Mg hat bisher immer neben den alkalischen Erden gestanden; es hat ferner den Uebergang von diesen zu den Alkalien vermittelt; es liegt daher wohl nahe, einmal zuzusehen, ob vielleicht die Triade, zu der das Atom Mg gehört, die gesuchte sey.

Dem ersten Erfordernifs entspricht diese Triade; die Atomgewichte ihrer Glieder liegen nämlich ziemlich in der Mitte zwischen denen der homologen Glieder der beiden conjugirten Triaden, wie diefs das nachfolgende Schema ausweist.

Li	Na − 0,007	K
Mg + 0,094	Zn + 0,041 + 0,024	Cd − 0,040
Ca	Sr + 0,010	Ba

In diesem Schema bezeichnen die in horizontaler Linie befindlichen Zahlen die Modification des mittleren Atomgewichts, wie sie sich für die conjugirten Atome, die in verticaler Linie befindlichen Zahlen dagegen die Modification des mittleren Atomgewichts, wie sie sich für die homologen Atome der conjugirten Triaden berechnet. Die Gröfse + 0,024 ist demnach die Modification des mittleren Atomgewichts, wie sie sich für die conjugirten Triaden Na und Sr berechnet.

Die Atomvolumina der mittleren Triade Zn sind durchgängig kleiner als die der homologen Atome der beiden andern.

In Anbetracht der Schmelzpunkte verhalten sich, soweit wenigstens die bisherigen Beobachtungen reichen, alle drei Triaden negativ und zwar so, dafs die Schmelzpunkte der mittleren Triade Zn zwischen denen der homologen Glieder der beiden andern Triaden liegen.

Die conjugirten Triaden, denen das Atom Cr angehört, sind vielleicht die im folgenden Schema angeführten.

S	Se + 0,017	Te
Cr + 0,139		
Mo	Va + 0,006	Wo

Wie in dem ersten Schema, so hat auch hier die leichteste Triade Se das gröfsere, und die schwerste Triade Va das kleinere Volum, und das Volum des der mittleren Triade angehörigen Atoms Cr ist auch wieder, gleich wie dort, kleiner als das eines jeden der homologen Glieder. Wie dort, so sind auch hier wieder die Schmelzpunkte der leichtesten Triade niedriger als die der homologen Glieder der schwersten Triade. Ob, wie dort, so auch hier der Schmelzpunkt des Atoms Cr zwischen denen seiner homologen Glieder liegt, läfst sich aus den vorliegenden Angaben noch nicht entnehmen.

VII. *Ueber die Atomgewichte der einfachen Körper; von Heinr. Rose.*

Als Berzelius aus einer langen Reihe von Versuchen, von denen die meisten von ihm selbst angestellt worden waren, die Atomgewichte der einfachen Körper berechnete, verfuhr er dabei mit der höchsten Umsicht und berücksichtigte alle Umstände mit der gröfsten Aufmerksamkeit. Von welchem bewundrungswürdigen feinen Tacte er dabei geleitet wurde, ergiebt sich daraus, dafs als später Dulong und Petit das Gesetz aufstellten, dafs die specifische Wärme der einfachen Körper, namentlich der Metalle, in einem umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Atomgewichte stehe, die Atomgewichte von Berzelius dadurch keine Veränderung zu erleiden brauchten. Von allen von ihnen untersuchten Metallen konnte nur das Atomgewicht des Silbers mit diesem Gesetze blofs dann in Uebereinstimmung gebracht werden, wenn es um die Hälfte verringert wurde. — Noch mehr aber wurden die Atomgewichte, wie sie Berzelius aufgestellt hatte, durch Mitscherlich's Entdeckung der Isomorphie bestätigt, durch welche ein vortreffliches Mit-

tel sich darbot, die Verbindungen von einer gleichen atomistischen Zusammensetzung sicherer zu erkennen. Aber auch durch diese wurde Berzelius nicht genöthigt, irgend eine Veränderung vorzunehmen.

Berzelius hatte die Atomgewichte besonders nach den analogen Eigenschaften der Oxyde festgestellt, und es entsprang daraus der grofse Vortheil, dafs die Oxyde, Chloride, Sulfurete u. s. w. der verschiedenen einfachen Körper, welche in ihrem Verhalten sich ähneln, auch durch ihre atomistische Zusammensetzung in eine Gruppe vereinigt wurden. Da in den Erfahrungswissenschaften, und namentlich in der Chemie, die Analogie oft der sicherste Leitfaden bei den schwierigsten Untersuchungen ist, so ist es von grofser Wichtigkeit, bei jeder theoretischen Aufstellung ohne dringende Ursachen nicht gegen sie zu verstofsen. Man befördert sonst mehr oder weniger einen chaotischen Zustand, der besonders in der Chemie bei der grofsen Menge der täglich neu entdeckten Thatsachen von verderblichem Einflusse ist.

Nachdem die Atomgewichte von Berzelius eine fast allgemeine Anerkennung gefunden hatten, fing zuerst L. Gmelin an, bei der Ausarbeitung der vierten Auflage seines vortrefflichen Handbuchs der Chemie mehrere derselben zu ändern. Da vom Wasserstoff und vom Stickstoff so wie auch vom Chlor, Brom und Jod keine Verbindungen bekannt sind, in denen sich diese einfachen Körper nach einfachen Atomverhältnissen verbinden, und von den Grundsätzen ausgehend, dafs sich die Atome der einfachen Körper nach möglichst einfachen Zahlenverhältnissen vereinigen müfsten, und dafs man keine kleinere Atomgewichte anzunehmen habe als die, welche in den Verbindungen wirklich vorkommen, verdoppelte er die Atomgewichte jener genannten einfachen Stoffe. Er ging indessen noch weiter, und veränderte auf gleiche Weise die Atomgewichte des Phosphors, des Arseniks, des Antimons und des Wismuths.

Diese Veränderungen wurden mit Beifall aufgenommen, nicht nur in Deutschland, sondern auch im Auslande. Es

war besonders die jüngere Generation der Chemiker, welche die Atomgewichte jener Körper, wie sie Berzelius aufgestellt hatte, ohne Kritik verwarf und die Zahlen von L. Gmelin annahm. Einige gingen sogar in der Nichtachtung jeder Analogie so weit, selbst das Atomgewicht des Aluminiums zu verändern und zu verdoppeln. Nur wenige Chemiker, besonders aus der älteren Generation, liefsen sich durch das fast allgemeine Beispiel nicht mit fortreifsen und behielten die alten Atomgewichte bei. Dadurch aber, dafs verschiedene Chemiker verschiedene Atomgewichte annehmen, entsteht für Anfänger Verwirrung, die das Studium der Wissenschaft erschwert.

Es mag daher nicht unzweckmäfsig seyn, die Veränderungen, welche L. Gmelin mit den Atomgewichten von Berzelius vorgenommen hat, einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Gegen die Verdoppelung der Atomgewichte des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Chlors, des Broms und des Jods läfst sich dem ersten Anscheine nach wenig einwenden, und sie wären vielleicht allgemeiner angenommen, wenn L. Gmelin hierbei stehen geblieben wäre. Denn in der That scheinen diese einfachen Körper sich nicht in einfachen Atomen mit andern zu verbinden. Wir werden indessen weiter unten sehen, zu welchen Widersprüchen diese Ansicht führen mufs. Hier will ich nur bemerken, dafs schon durch die Isomorphie des überchlorsauren Kalis mit dem übermangansauren Kali, welche Mitscherlich nachgewiesen hat, es sehr wahrscheinlich wird, dafs in der Ueberchlorsäure ein Doppelatom und nicht ein einfaches anzunehmen ist. Denn in der Uebermangansäure ist ohne Widerrede ein Doppelatom von Mangan enthalten. Wenn nun auch nicht immer eine gleiche Krystallform eine analoge Zusammensetzung bedingt, und Substanzen von einer gleichen und ähnlichen Form in manchen Fällen sehr ungleich zusammengesetzt seyn können, so sind doch unstreitig solche Salze von analoger chemischer Constitution, die bei gleicher Form in allen Verhältnissen sich ersetzen und

zusammenkrystallisiren können. Diefs hat aber Wöhler von dem überchlorsauren und dem übermangansauren Kali nachgewiesen.

Dafs aber L. Gmelin für Phosphor, Arsenik, Antimon und Wismuth keine einfachen Atomgewichte angenommen und die welche Berzelius für dieselben gegeben hat, verdoppelte, hätte billig gleich anfangs gröfseren Widerspruch erfahren sollen. Durch diese Annahme wird die Analogie, welche hinsichtlich der Verbindungen dieser einfachen Körper, namentlich mit Sauerstoff, mit anderen ihnen ähnlichen Oxyden stattfindet, völlig vernichtet, so dafs man schon aus diesem Grunde die Ansichten von Gmelin zu verwerfen hat.

Die saure und die basische Natur der Oxyde von einfachen Körpern ist, wie ich mich schon früher zu zeigen bemühte [1]), wohl hauptsächlich auf zwei Ursachen zurückzuführen.

Sie rührt her theils von der chemischen Natur des einfachen Stoffes selbst, der, mit Sauerstoff verbunden, im Oxyde enthalten ist, theils aber von der Zahl der Sauerstoffatome im Oxyde.

Die Ursach der verschiedenen chemischen Natur der einfachen Körper kennen wir nicht. Berzelius nahm bekanntlich an, dafs sie von der vorwaltenden Menge der einen oder der anderen Elektricität abhängig sey, und gründete hierauf das elektrochemische System. Wie sehr die chemische Natur der einfachen Stoffe maafsgebend dafür ist, dafs die Oxyde derselben saure oder basische Eigenschaften besitzen, geht daraus hervor, dafs keiner der nicht metallischen einfachen Körper, auch mit der geringsten Menge von Sauerstoffatomen verbunden, ein Oxyd hervorbringt, dem man mit Sicherheit stark basische Eigenschaften zuschreiben kann.

Aber aufser der chemischen Natur der einfachen Stoffe ist es die Zahl der Sauerstoffatome, von welcher die saure und die basische Natur der Oxyde abhängig ist.

Wir können es als ein allgemeines durch keine Aus-

1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 132.

nahmen eingeschränktes Gesetz ansehen, dafs wenn ein einfacher Körper, ein Metall, Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnimmt, und mehrere basische Oxyde bildet, dasjenige von diesen Oxyden die stärkste Base ist, welches die geringste Zahl von Sauerstoffatomen enthält. In dem Maafse, dafs diese sich vermehren, vermindern sich die basischen Eigenschaften des Oxyds, und dasselbe kann sich durch fernere Aufnahme von Sauerstoff erst in eine schwache Base, dann in eine schwache Säure und endlich in eine starke Säure verwandeln.

Ebenso vermindern sich die stark sauren Eigenschaften der Säuren, wenn sie Sauerstoff verlieren; sie werden schwächere Säuren, und verwandeln sich dann erst in schwache und endlich in starke Basen, wie diefs besonders bei den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, des Eisens und des Chroms nachgewiesen werden kann. Nur bei einem der nicht metallischen einfachen Stoffe, bei der Kohle, ist das höchste Oxyd eine schwächere Säure, als mehrere Säuren des Kohlenstoffs, die weniger Sauerstoff als die Kohlensäure enthalten. Es ist diefs jedoch die einzige Ausnahme von einem sonst ganz allgemein geltenden Gesetze. Man hat daher auch oft versucht, die Zusammensetzung jener Säuren auf eine andere Weise zu deuten.

Nach Berzelius lassen sich nun die verschiedenen Säuren und die basischen Oxyde der einfachen Stoffe nach ihrer atomistischen Zusammensetzung in Gruppen bringen, deren Glieder in ihren chemischen Eigenschaften mehr oder weniger sich ähneln, und welche vielleicht vorzüglich durch die chemische Natur der in ihnen enthaltenen einfachen Stoffe verschieden sind. Es ist von einem grofsen Einflufs für das Studium der Chemie, und es befördert die Uebersicht ungemein, wenn man sieht, wie die analoge chemische Zusammensetzung auch die Ursach der analogen Eigenschaften der Verbindungen ist.

Diese Analogie wird aber durch die Annahme der Gmelin'schen Atomgewichte vieler einfacher Körper ganz vernichtet, und welche Disharmonie dadurch hervorgebracht

wird, will ich hier jetzt an den Oxydationsstufen des Arseniks, des Antimons und des Wismuths erörtern. Ich werde für jetzt den Phosphor von diesen einfachen Stoffen trennen, der als nicht metallischer Körper mit Sauerstoff in jeglichem Verhältnisse verbunden, nur Säuren bildet.

Jene Metalle gehören zu den sogenannten elektronegativen und bilden daher in ihren höchsten Oxydationsstufen Säuren. In ihren niedrigen Oxydationsstufen zeigen ihre Oxyde aber nur schwach saure Eigenschaften und können auch basisch wirken.

Was die niedrigsten Oxydationsstufen dieser Metalle betrifft, so sind sie nur wenig bekannt. Die Suboxyde des Arseniks und des Antimons scheinen aber zu existiren und die wichtigste Eigenschaft derselben ist die, sehr leicht in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zu zerfallen. Nach einigen Versuchen von v. Bonnsdorff nehmen 100 Theile Arsenik 11 Theile Sauerstoff auf, um das Suboxyd zu bilden[1], das ist ein Atom auf ein Doppelatom des Metalls. Das Suboxyd hat also eine gleiche atomistische Zusammensetzung mit dem Kupferoxydul, dem Quecksilberoxydul und dem Bleisuboxyd, die ebenfalls die Eigenschaft besitzen, leicht in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zu zerfallen. Wenn solche Oxyde ein solches Verhalten gegen alle Reagentien zeigen, so wird man verhindert, die stark oder schwach basischen Eigenschaften derselben zu erkennen, worauf ich weiter unten noch ausführlicher zurückkommen werde. — Nach Gmelin aber ist die atomistische Zusammensetzung dieser Suboxyde AsO und SbO und sie kommen dadurch in eine Abtheilung von Metalloxyden, die in ihrem Verhalten gegen andere Körper weit beständiger sind, sich leicht mit Säuren zu Salzen vereinigen, und von denen nur sehr wenige unter gewissen Verhältnissen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zerfallen.

Von den höheren Oxydationsstufen dieser Metalle, in welchem 3 Atome Sauerstoff enthalten sind, ist die arse-

1) Pogg. Ann. Bd. 41, S. 300.

nichte Säure eine sehr schwache Säure; sie tritt sogar in einigen Doppelverbindungen als Base auf, namentlich gegen einige organische Säuren, wie gegen Weinsteinsäure und gegen Traubensäure. Weit schwächer als Säure ist die antimonichte Säure, welche, da sie in den meisten Fällen als Base auftritt, häufiger und mit Recht Antimonoxyd genannt wird. Aber sie ist immer nur eine sehr schwache Base und bildet wie die schwachen Basen im Allgemeinen vorzüglich nur mit den Salzen starker Basen Doppelsalze, die zum Theil ausgezeichnet krystallisiren, wie z. B. der bekannte Brechweinstein. Fast gar nicht den Charakter einer Säure zeigt das Wismuthoxyd, das als Base sich sogar mit sehr schwachen Säuren wie z. B. mit Kohlensäure verbinden kann.

Durch ihre atomistische Zusammensetzung kommen diese Oxydationsstufen nach Berzelius in eine Gruppe mit anderen Metalloxyden, welche als schwache Basen auch bisweilen die Rolle einer schwachen Säure übernehmen können. Aber durch die mehr elektronegative Natur ihrer Metalle haben jene Oxyde im Ganzen noch ausgesprochener den Charakter einer schwachen Säure als den einer schwachen Base.

Indessen nach L. Gmelin müssen diese Oxyde ihrer atomistischen Zusammensetzung nach mit solchen in eine Gruppe zusammengebracht werden, zu welcher die stärksten Säuren gehören, die wir kennen. Und wenn wir sie auch nicht mit der Schwefelsäure und der Selensäure vergleichen wollen, die als Oxyde nicht metallischer Elemente einen unbedingt stärkeren Charakter als Säuren besitzen als die analog zusammengesetzten Oxydationsstufen der Metalle, so stehen sie der Chromsäure und anderen metallischen Säuren an Stärke der sauren Eigenschaften so nach, dafs es höchst widernatürlich erscheinen mufs, sie zu einer Gruppe zu vereinigen. Die stark sauren Eigenschaften einiger der metallischen Säuren, welche mit der Schwefelsäure eine analoge Zusammensetzung theilen, wie Mangansäure und besonders wie Eisensäure, können nur aus dem Grunde weniger deutlich erkannt werden, weil sie sehr

leicht zersetzbar sind, eine Eigenschaft, welche mit der als starke Säure aufzutreten nichts gemein zu haben scheint.

Man kann freilich einwenden, dafs nach Berzelius Säuren, welche wenigstens auf nassem Wege zu den allerschwächsten gehören, Borsäure und Kieselsäure, eine der Schwefelsäure analoge Zusammensetzung haben. Aber hinsichtlich des Atomgewichts des Bors und des Kiesels sind wir noch im Ungewissen und die atomistische Zusammensetzung ihrer Verbindungen ist uns daher noch nicht sicher bekannt.

Durch die Vergleichung der Oxydationsstufen des Arseniks, des Antimons und des Wismuths, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten, mit den höchsten Oxydationsstufen des Schwefels, des Selens, des Chroms und anderer Metalle, wird es auch klar, dafs wir die schwachen Säuren, welche die nicht metallischen Elemente Stickstoff und Chlor mit 3 Atomen Sauerstoff bilden, eben so wenig mit der Schwefelsäure und den ihr analogen Säuren zu eine Gruppe vereinigen dürfen, wie es nach Gmelin geschehen mufs. Denn namentlich ist die salpetrichte Säure eine so schwache Säure, dafs sie aus ihren Verbindungen mit Basen durch andere Säuren, welche nicht zu den starken zu gehören brauchen, ausgetrieben wird. Auch bildet sie eine bekannte Verbindung mit Schwefelsäure, welche bei der Bereitung des englischen Vitriolöls eine wichtige Rolle spielt, in welcher sie als Base gegen die Schwefelsäure betrachtet werden mufs. — Fafst man diese Gründe mit den schon oben angeführten zusammen, so sieht man ein, dafs man die gegründetste Ursach hat, einfache Atome vom Stickstoff, vom Chlor, vom Brom und vom Jod anzunehmen, und dafs man die Analogie tief verletzt, wenn man diese Atome verdoppelt.

Der Hauptgrund, welcher L. Gmelin zu den Veränderungen in den Atomgewichten veranlafste, war, wie ich schon oben angeführt, der, dafs man keine kleinere annehmen müsse, als in den Verbindungen wirklich vorkommen. Die ihm folgenden Chemiker müssen aber noth-

wendig in Verlegenheit gerathen, wenn nun wirklich Verbindungen entdeckt werden, in welchen man ungezwungen ein einfaches Atomgewicht der oft genannten einfachen Körper annehmen kann. Dieser Fall ist nun auch in der That eingetreten.

Schon Gmelin hätte ihn voraussehen können. Seit der längsten Zeit kennt man eine Schwefelungsstufe des Arseniks, das Realgar, welche nur $\frac{2}{3}$tel so viel Schwefel enthält, wie das Auripigment, welches der arsenichten Säure entspricht. Dadurch war aber die Wahrscheinlichkeit gegeben, dafs ein dieser Schwefelverbindung analoges Oxyd existiren könne.

Weder beim Arsenik noch auch beim Antimon ist zwar ein solches Oxyd entdeckt worden, wohl aber beim Wismuth. Es ist Schneider durch mühsame Versuche gelungen, ein Oxydul dieses Metalls darzustellen, in welchem ein einfaches Atom desselben mit einem Atom Sauerstoff verbunden ist [1]. Dieses Oxydul ist eine salzfähige Base, die aber noch nicht mit sehr starken Säuren verbunden worden ist, da es durch diese in Metall und in Oxyd zerfällt. Es kann aber beim Ausschlufs von Sauerstoff geglüht werden, ohne sich zu zersetzen.

Es gehört also dieses Oxyd zu der grofsen Reihe der basischen Oxyde, welche aus einem Atom Metall und aus einem Atom Sauerstoff bestehen. Die meiste Aehnlichkeit hat es mit dem Zinnoxydul. Beide Oxyde gehören zu den schwächeren Basen der Gruppe RO, was von der elektronegativen Natur ihrer Metalle herrührt; auch ist das Wismuthoxydul bis jetzt nur mit Zinnsäure und mit Weinsteinsäure verbunden worden. Beide Oxyde, das Wismuthoxydul und das Zinnoxydul, sind die einzigen ihrer Gruppe, welche unter gewissen Umständen in Metall und in ein höheres Oxyd zerfallen. Das Wismuthoxydul wird durch starke Säuren auf diese Weise zersetzt; das Zinnoxydul aber nur durch überschüssige Kalihydratlösung. Sie ähneln in dieser Hinsicht dem Kupferoxydul und dem Quecksilber-

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 45.

oxydul, welche aber zu einer andern Gruppe von Oxyden gehören, zu der der Oxyde 2R+O, von denen ersteres, das Kupferoxydul, durch Säuren, letzteres, das Quecksilberoxydul, durch Basen ähnliche Zersetzungen erleiden.

Die Anhänger der Atomgewichte von Gmelin müssen dieser Oxydationsstufe die Zusammensetzung BiO^2 geben. Dadurch aber wird dieselbe in eine Gruppe mit dem Braunstein, dem braunen Bleioxyd, der Zinnsäure und der Titansäure gesetzt.

Es läfst sich aber kaum ein gröfserer Verstofs gegen alle Regeln der Analogie denken, als dieser. Die genannten Oxyde sind entweder Säuren in fast allen Fällen, oder sie können den Charakter als Säuren aufzutreten nur deshalb nicht immer zeigen, da sie einen Theil ihres Sauerstoffs nur lose gebunden enthalten, und denselben bei mannigfaltigen Gelegenheiten verlieren. — Mit der Zinnsäure bildet das Wismuthoxydul eine salzartige Verbindung, die Schneider beschrieben hat, in welcher letzteres die Base ist, die nach der Gmelin'schen Ansicht dieselbe atomistische Zusammensetzung mit der mit ihr verbundenen Säure haben müfste.

Dadurch, dafs einige Chemiker dem Wismuthoxydul die Bezeichnung BiO, andere die BiO^2 geben, müssen Verwirrungen entstehen, die vielleicht nur dadurch vermieden werden, dafs, so lange die Beibehaltung der Gmelin'schen Atomgewichte noch dauert, die Anhänger der alten Atomgewichte sich entschliefsen müssen, den Wismuthoxydul einstweilen die Bezeichnung $\text{B̶i}O^2$ zu geben.

L. Gmelin ist bei der Veränderung der Atomgewichte bei den genannten einfachen Körpern stehen geblieben. Dafs andere Chemiker aber selbst das Atomgewicht des Aluminiums in seinem Sinne verändert haben, habe ich schon oben erwähnt. Wenige Oxyde indessen zeigen so viele Aehnlichkeiten in ihren Verbindungen wie die Thonerde und das Eisenoxyd, welche als vollkommen isomorph sich in allen Verhältnissen ersetzen können. Mit einem ähnlichen Rechte wie das Atomgewicht des Aluminiums

hätte auch das des Eisens und der ihm ähnlichen Metalle verdoppelt werden können, zumal da es gar nicht unwahrscheinlich ist, dafs vom Aluminium eine niedrigere Oxydationsstufe oder eine niedrigere Chlorverbindung existirt.

Wenn man nun einmal die Analogie nicht als Leiterin bei der Annahme der Atomgewichte anerkennen will, und der Thonerde eine analoge atomistische Zusammensetzung wie der Chromsäure geben kann, und nicht wie dem Chromoxyde, mit welchem sie isomorph ist, so viel Eigenschaften gemein hat, und mit dem sie ein ähnliches Atomvolum theilt, so wäre es consequenter gewesen, man wäre zu der Annahme von Dalton zurückgegangen, dafs die einfachen Körper sich vorzugsweise in gleichen Atomen mit einander verbinden, und dafs, wenn man nur Eine Verbindung zweier Elemente kennt, sich ein Atom des einen Körpers mit einem des andern verbindet. Man kann in der That weniger dagegen einwenden, in der Thonerde ein Atom von Aluminium mit einem Atom von Sauerstoff verbunden anzunehmen, als ein Atom des Metalls mit 3 Atomen Sauerstoff.

Im Vorhergehenden habe ich die Annahme der Gmelin'schen Atomgewichte aus chemischen Gründen zu bekämpfen gesucht, und zu zeigen mich bemüht, dafs sie vom wissenschaftlichen Standpunkte aus nicht gebilligt werden können. Aber die Richtigkeit der Atomgewichte der einfachen Körper, wie sie von Berzelius festgesetzt worden sind, kann noch von anderen Seiten bewiesen werden.

Dulong und Petit haben zuerst zu beweisen gesucht, dafs die specifische Wärme der einfachen Körper sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhalte, dafs daher gleiche Atomgewichte derselben gleiche Wärmemengen enthalten. Regnault hat durch eine lange Reihe von Versuchen dieses Gesetz bestätigt und unwidersprechlich gezeigt, dafs die specifische Wärme desselben Körpers zwar eine verschiedene seyn könne, je nachdem man ihn im festen, im flüssigen, besonders aber im luftförmigen Zustand betrachtet, dafs aber bei einfachen Körpern von starrem Aggregatzustande die sich sonst auch in einem gleichen physischen

Zustand befinden, das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht zwischen 38 und 41 schwankt (wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 angenommen wird), und dafs diese Schwankungen weniger von den Fehlern bei den Versuchen herrühren, sondern davon, dafs die Wärmecapacität der Körper, wie man sie durch Versuche bestimmt, noch fremde Elemente enthält, die man davon zu trennen noch nicht vermocht hat, und dafs auch die einfachen Körper in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen eine um etwas verschiedene specifische Wärme haben. Daher wird man wohl nie dahin kommen, die Atomgewichte nach diesem Gesetze zu corrigiren, wohl aber kann dasselbe bei der Wahl der Atomgewichte vortrefflich angewandt werden, wenn mehrere derselben den verschiedenen Chemikern als gleich wahrscheinlich erscheinen.

Die Untersuchungen von Regnault haben gezeigt, dafs dieses Gesetz bei allen von ihm untersuchten einfachen Körpern von festem Aggregatzustande gilt, mit Ausnahme des Silbers, der alkalischen Metalle und der Kohle, wenn man die Atomgewichte von Berzelius annimmt. Namentlich ist diefs beim Phosphor, beim Arsenik, beim Antimon, beim Wismuth und beim Aluminium der Fall, und die Zahlen, welche das Antimon und das Wismuth gegeben haben, kommen denen der andern einfachen Körper noch näher, wenn man die von Regnault gefundene specifische Wärme mit den von Schneider genauer bestimmten Atomgewichten beider Metalle multiplicirt [1].

Regnault hat auch die specifische Wärme des Jods und die des Broms in seinem starren Zustand bestimmt, und die Zahlen, welche er erhält, wenn man dieselben mit dem einfachen Atomgewicht von Berzelius multiplicirt, stimmen so gut mit denen überein, die durch Multiplication

1) Die Zahl für das Antimon wird dann 38,18 statt 40,94; die für Wismuth 40,09 statt 41,03 (in der Abhandlung von Regnault steht durch einen Druckfehler 45,034). Auch die Zahl des Wolframs wird durch das verbesserte Atomgewicht von 43,01 in 41,8 umgeändert.

der specifischen Wärme der andern einfachen Körper von festem Aggregatzustande mit ihren einfachen Atomgewichten erhalten werden, dafs kein Zweifel darüber statt finden kann, dafs die sogenannten Aequivalente von Chlor, Brom und Jod die doppelten Atomgewichte dieser Stoffe sind.

Neumann, als er die Versuche über die specifische Wärme auch auf zusammengesetzte Körper ausdehnte, hat auch bei diesen, namentlich bei mehreren in der Natur vorkommenden kohlensauren und schwefelsauren Salzen gefunden, dafs sie in gleichen Atomgewichten gleiche Wärmemengen enthalten [1]). Regnault hat diefs durch eine lange Reihe von Untersuchungen bestätigt, und nur darauf aufmerksam gemacht, dafs durch den verschiedenen Verdichtungszustand mehrerer Oxyde einige Verschiedenheiten in dieser Hinsicht entstehen können. Aber er zeigte unter andern, dafs Eisenoxyd und arsenichte Säure, Chromoxyd und Wismuthoxyd, die nach Gmelin atomistisch verschieden zusammengesetzt sind, in gleichen Atomgewichten, wenn man die von Berzelius annimmt, dieselben Wärmemengen enthalten.

Schon Dulong und Petit hatten bei ihren Untersuchungen gefunden, dafs das Product der specifischen Wärme des Silbers in das Atomgewicht dieses Metalls, wie es von Berzelius angegeben war, nur dann mit den Zahlen übereinstimmt, welche die anderen einfachen Körper geben, wenn das Atomgewicht des Silbers mit 2 dividirt wird.

Regnault hat diese Thatsache bestätigt. Es sprechen aber auch noch mehrere Gründe dafür, dafs es nothwendig sey, das Atomgewicht des Silbers bis zur Hälfte zu verringern, und ich habe schon vor langer Zeit hierauf aufmerksam gemacht, indem ich bei den Analysen der Fahlerze fand, dafs ihre Zusammensetzung nur dann erklärt werden könne, wenn man dem Schwefelsilber eine analoge Zusammensetzung wie dem Schwefelkupfer Cu^2S giebt [2]).

Regnault hat ferner gefunden, dafs bei den Alkalien

1) Pogg. Ann. Bd. 23, S. 1.
2) Pogg. Ann. Bd. 15, S. 585.

dasselbe statfindet, wie beim Silber, so dafs aus denselben Gründen wie beim Silber auch die Atomgewichte, welche man für das Kalium, das Natrium und das Lithium bisher angenommen hat, um die Hälfte verringert werden müssen [1]).

Es wird dieses sehr wahrscheinlich durch mehrere andere Gründe. Wenn man es als richtig ansehen kann, dafs die verschiedenen Oxyde aufser durch die Natur des in ihnen enthaltenen Metalls, von um so mehr basischer Natur sind, je weniger sie Sauerstoffatome enthalten, so müssen die Alkalien, die unwidersprechlich die stärksten Basen sind, die wenigsten Sauerstoffatome enthalten, die sich überhaupt mit einem Metall verbinden können. Solche Oxyde, von denen wir das mit Sicherheit annehmen können, bestehen aus 2 Atomen Metall und einem Atom Sauerstoff. Es gehören dann zu dieser Gruppe aufser den Alkalien und dem Silberoxyd vorzüglich noch das Quecksilberoxydul, das Kupferoxydul, das Bleisuboxyd und das Goldoxydul. Diese letzteren indessen besitzen alle eine grofse Neigung in Metall und in ein höheres Oxyd zu zerfallen, und durch diese Eigenschaft wird die, als starke Base aufzutreten, sehr verdeckt. Ich habe mich bemüht, dieses Verhalten schon früher bei einer andern Gelegenheit ausführlich auseinander zu setzen [2]). Das Quecksilberoxydul zeigt dieses Verhalten bei Gegenwart von Basen, das Kupferoxydul bei Gegenwart von Säuren. Deshalb sind uns die Sauerstoffsalze des Kupferoxyduls fast unbekannt, während wir beim Quecksilberoxydul eine ausgezeichnete Reihe von Sauerstoffsalzen kennen, in welchen sich dieses Oxyd als sehr starke Base zeigt.

Schon seit langer Zeit wissen wir, dafs das Kali mit dem Ammoniumoxyd isomorph ist; beide Basen können sich in Salzen, wie z. B. im Alaun in allen Verhältnissen vertreten. Aber im Ammoniumoxyd haben die Chemiker, wenigstens die, welche sich für die Atomgewichte von Berzelius entschieden haben, schon seit langer Zeit zwei

1) Pogg. Ann. Bd. 53, S. 251 und Bd. 98, S. 307.
2) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 151.

Atome Ammonium gegen einen Atom Sauerstoff angenommen.

Bei der Annahme von zwei Atomen Metall in den Alkalien wird die Zusammensetzung der höheren Schwefelungsstufen der alkalischen Metalle keine so ungewöhnliche. Wir finden sonst nicht, dafs sich ein Atom eines einfachen Körpers mit 5 Atomen eines anderen verbindet, wohl aber, dafs sich 2 Atome des einen mit 5 oder 7 Atomen des andern vereinigen. Es sollen zwar auch die höchsten Schwefelungsstufen der Metalle der alkalischen Erden 5 At. Schwefel enthalten; es ist diefs indessen nicht ganz wahrscheinlich und nicht gehörig untersucht. — Eben so verlieren auch die Superoxyde der alkalischen Metalle durch die Annahme von zwei Atomen Metall in ihnen, ihre ungewöhnliche Zusammensetzung. Die Superoxyde der Metalle der alkalischen Erden enthalten bekanntlich nur zwei Atome Sauerstoff.

Endlich aber spricht für die Annahme von zwei Atomen Metall gegen ein Atom Sauerstoff in den Alkalien die Isomorphie mehrerer Salze des Natrons mit denen des Silberoxyds. Heeren zeigte zuerst, dafs das unterschwefelsaure Natron mit zwei Atomen Wasser mit dem ihm analog zusammengesetzten unterschwefelsauren Silberoxyd eine gleiche Krystallform habe [1]). Mitscherlich fand darauf, dafs dasselbe beim wasserfreien schwefelsauren Natron und schwefelsauren Silberoxyd, so wie beim selensauren Natron und schwefelsauren Silberoxyd stattfinde [2]).

Schon Regnault bemerkt ganz richtig, dafs man kein alkalisches Salz kenne, welches vollkommen mit einem entsprechenden eines Oxydes RO isomorph wäre, und niemals ersetzen die alkalischen Oxyde ein Oxyd von der Zusammensetzung RO in unbestimmten Verhältnissen [3]). Freilich nehmen die Mineralogen oft eine Isomorphie der Kalkerde und des Natrons an; es geschieht das aber nur,

1) Pogg. Ann. Bd. 7, S. 200.
2) Pogg. Ann. Bd. 12, S. 138.
3) Pogg. Ann. Bd. 77, S. 103.

um die Zusammensetzung gewisser Mineralien, namentlich die des Chabasits und anderer Zeolithe zu erklären. Künstlich hat man noch nie ein Salz dargestellt, in denen sich ein Alkali durch ein Oxyd ṘO vertreten läfst.

Während der gröfste Theil der Chemiker die Atomgewichte vieler Stoffe in dem Sinne von Gmelin ohne genügende Gründe abänderte, wagte es keiner die Veränderungen in den Atomgewichten des Silbers und der alkalischen Metalle anzunehmen, für welche so viele gewichtige Gründe sprechen.

Viele haben wohl Anstand genommen, das Silberoxyd das schon vor der dunkelsten Rothgluht seinen Sauerstoff verliert, deshalb mit den Alkalien zu einer Gruppe zu vereinigen, da die Metalle derselben den Sauerstoff so fest binden, dafs die Alkalien in früheren Zeiten gar nicht reducirt werden konnten, und für einfache Körper gehalten worden sind. Aber die gröfsere oder geringere Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff in den verschiedenen Oxyden steht in keiner Beziehung zu der Eigenschaft derselben, als starke oder schwache Basen aufzutreten.

Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, dafs sich allerdings gegen die Veränderung des Atomgewichts des Silbers ein anderer Einwurf machen läfst, der sehr zu beachten ist. Verringert man nämlich dasselbe um die Hälfte, so müssen wir im Silberoxydul, dessen Existenz nicht geläugnet werden kann, nicht weniger als vier Atome Silber mit einem Atom Sauerstoff verbunden annehmen, eine Zusammensetzung, welche eine ganz ungewöhnliche ist, und für welche wir keine anologe aufzuweisen haben. Ich bin indessen der Meinung, dafs dieser Grund kein so gewichtiger ist, um uns von jener Abänderung abzuhalten. Denn wenn eine Verbindung von ungewöhnlicher Zusammensetzung entdeckt wird, so wird dieselbe so lange bezweifelt, bis analoge Verbindungen gefunden werden. Als Stadion, auf richtige Versuche sich stützend, zeigte, dafs in der von ihm entdeckten Ueberchlorsäure 7 Atome Sauerstoff enthalten wären, glaubte sich Berzelius berechtigt

nur 6 Atome darin anzunehmen, weil er die von **Stadion** angegebene Zahl nicht mit dem Gesetz der bestimmten einfachen Verhältnisse in Uebereinstimmung zu bringen vermochte. Durch die Entdeckung der Ueberjodsäure und der Uebermangansäure ist die Zusammensetzung der Ueberchlorsäure aber eine nicht ungewöhnliche geworden.

Bei der Feststellung seiner Atomgewichte ging **Berzelius** von der wahrscheinlichen und natürlichen Ansicht aus, dafs ein Atom eines einfachen Stoffes einem Volum desselben in Gasform entspreche. Nach ihm enthält also ein Volum von Sauerstoffgas eben so viele Atome von Sauerstoff, wie bei gleichem Druck und Temperatur ein gleich grofses Volum von Stickstoffgas oder von Wasserstoffgas Atome von Stickstoff oder von Wasserstoff enthalten.

Wenn diese Ansicht von **Berzelius** die richtige ist, so müssen, da dann bei einfachen Gasen Volum und Atom gleichbedeutend sind, sie bei gleicher Temperatur und Druck bei gleichen Volumen dieselben Wärmemengen enthalten, das heifst dieselben specifischen Wärmen zeigen. Diefs ist schon früher von mehreren behauptet worden, aber in neuerer Zeit von **Regnault** nur bei den sogenannten permanenten einfachen Gasen, dem Sauerstoffgas, dem Stickstoffgas und dem Wasserstoffgas einigermafsen nachgewiesen worden [1]). Da also auch bei diesen einfachen Gasarten wie bei festen einfachen Körpern die specifische Wärme der Gewichte derselben sich umgekehrt wie ihre (einfachen) Atomgewichte verhalten, so ist es auch aus diesem Grunde unpassend, die Atomgewichte vom Wasserstoff und vom Stickstoff zu verdoppeln.

Bei diesen einfachen permanenten Gasen ist aber das Product der specifischen Wärmen in das Atomgewicht, oder die specifische Wärmen der Volume ein anderes, als bei den einfachen Körpern vom festen Aggregatzustande; es ist nämlich zwischen 24 und 23,59, also sehr abweichend von der Zahl 40, welche diese geben. Da diefs etwas

1) *Rélation des experiences etc.* 1856. *Bd. II, p.* 299.

mehr als die Hälfte von letzterer Zahl ist, so glaubte Gmelin hierin einen Grund gegen Berzelius zu finden, dafs nicht ein sondern zwei Volume von Stickstoffgas und von Wasserstoffgas einem Atomgewicht dieser einfachen Körper entspräche. Aber das Sauerstoffgas hat dieselbe specifische Wärme wie die anderen einfachen permanenten Gasarten obgleich in jedem Falle ein Volum desselben einem Atom entspricht. — Die leicht coërciblen einfachen Gase wie Chlorgas und Bromgas zeigen eine höhere Zahl, eine höhere specifische Wärme im Volum nämlich 29,64 und 30,4, und es ergiebt sich aus Regnault's Untersuchungen, dafs es noch nicht gelungen ist, alle die fremden Elemente zu erkennen und zu eliminiren, die sich bei den Untersuchungen über die Dämpfe zeigen [1]).

Schon früher wurde von englischen Chemikern die Ansicht von Berzelius, dafs ein Volum eines einfachen Ga-

1) Wenn in zusammengesetzten Gasen, die nicht zu den leicht coërciblen gehören, die gasförmigen Bestandtheile sich ohne Condensation vereinigen, so müssen sich diese Gase wie permanente einfache Gase verhalten, und sie müssen wie diese bei gleichen Volumen dieselbe specifische Wärme haben. Diefs hat auch Regnault bei solchen zusammengesetzten Gasen gefunden, die nur einigermafsen dem Mariotte'schen Gesetze folgen, wie Stickstoffoxydgas, Chlorwasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Von diesen gehören nur die beiden Bestandtheile des Stickstoffoxydgases zu den permanenten einfachen Gasen. Im Chlorwasserstoffgase zeigt das Chlorgas nicht die Ausnahme, die es als isolirtes Gas zeigt; in seiner Verbindung mit Wasserstoffgas ist es bei weitem weniger coërcibel geworden. Dafs aber das Kohlenoxydgas bei gleichem Volumen dieselbe Wärmemenge wie einfache permanente Gase zeigt, ist sehr wichtig. Wir kennen die Kohle im gasförmigen Zustande nicht, das Gewicht des Kohlendampfes hat man aus dem Atomgewicht des Kohlenstoffs von Berzelius berechnet; es scheint diefs aber in der That nach dem Angeführten das richtige zu seyn. Es ist früher Regnault nicht möglich gewesen, die specifische Wärme der festen Kohle in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen mit Sicherheit zu bestimmen, und die verschiedenen Versuche darüber führten ihn zu dem Resultate, dafs die Kohle dem allgemeinen Gesetze, welches zwischen der specifischen Wärme und den Atomgewichten existirt, nicht genügt. Namentlich zeigte der Diamant eine viel geringere specifische Wärme als andere Kohlenarten, eine Verschiedenheit, wie sie von dieser Bedeutung bei andern einfachen festen Körpern in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen nicht gefunden wurde.

ses einem Atome entspreche, bestr' en. Vorzüglich nach Thomson's Vorgang nahmen diese in zwei Volumen Stickstoffgas oder Wasserstoffgas nur eben so viele Atome dieser Elemente an, wie in einem Volum Sauerstoffgas Sauerstoffatome. Diese Annahme, für welche man keinen überzeugenden Grund anführen kann, rührt ursprünglich wohl von Dalton her, der bei seiner Aufstellung der atomistischen Theorie von der Ansicht ausging, dafs die Körper sich vorzugsweise in dem Verhältnifs mit einander verbinden, dafs sich ein Atom des einen Elements mit einem des andern vereinigt, und der daher das Wasser aus gleichen Atomen von Sauerstoff und von Wasserstoff zusammengesetzt annahm. Diese Ansicht fand indessen zuerst bei den Chemikern des Festlandes keinen Eingang, und alle folgten dem Beispiele von Berzelius; bis Dumas zuerst zeigte, dafs das Schwefelgas dreimal und das Phosphorgas zweimal so schwer wäre, als es nach der Ansicht von Berzelius der Berechnung nach hätte seyn müssen. Diese Dumas'schen Versuche wurden von Mitscherlich bestätigt, welcher auch das Arsenikgas (analog dem Phosphorgase) doppelt so schwer fand, als man es bis dahin angenommen hatte.

Anfänglich war man allgemein von der Richtigkeit der Ansicht von Berzelius so eingenommen, dafs Dumas deshalb das Atomgewicht des Phosphors verdoppelte und das des Schwefels verdreifachte, und die Phosphorsäure aus einem Atom Phosphor verbunden mit 5 Atomen Sauerstoff, so wie die Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel verbunden mit 9 Atomen Sauerstoff annahm. Als aber letztere Annahme zu bedenklich und sonderbar erschien, ging man allgemein zu der Ansicht über, dafs sich die Volume der einfachen Körper in Gasgestalt nicht nothwendig wie ihre Atomgewichte verhalten. Man nahm aber an, dafs das Volum Submultipla und Multipla mit ganzen Zahlen von der Anzahl der Atome enthalten könne.

Spätere Wägungen namentlich von Cahours und Bineau haben gezeigt, dafs das specifische Gewicht einiger

Dämpfe von flüchtigen zusammengesetzten Körpern bezogen auf das der atmosphärischen Luft bei verschiedener Temperatur und Druck nicht constante Zahlen seyen, wie man diefs früher allgemein angenommen hatte. Das specifische Gewicht dieser Dämpfe war bei niederen Temperaturen gröfser, als es nach der Theorie seyn sollte, nahm mit folgenden Temperaturen ab und näherte sich somit immer mehr dem theoretischen Werthe. Diese Erscheinung ist füglich nicht anders zu erklären, als durch eine Abweichung der Dämpfe von dem Mariotte'schen und dem Wärme-Ausdehnungsgesetze. Man hat bei nicht permanenten Gasen solche Abweichungen namentlich in der Nähe ihres Condensationspunktes direct nachgewiesen.

Es scheint mir, dafs kein Grund vorhanden sey, nicht auch anzunehmen, dafs solche Abweichungen ebenfalls bei den Dämpfen der einfachen flüssigen und festen Körper stattfinden. Es erscheint daher wahrscheinlich, dafs die einfachen Körper in allen Fällen gleich viel Atome in einem Volum ihrer Gase enthalten, wenn es möglich wäre das Gewicht ihres Gasvolums bei sehr hohen Temperaturen, möglichst entfernt vom Condensationspunkte zu bestimmen.

In einem solchen, gleichsam normal verdünnten Zustande, mögen diese Gase farblos erscheinen, auch wenn sie bei gröfserer Dichtigkeit gefärbt sind. Von solcher Farblosigkeit machen sie dann einen Bestandtheil in farblosen zusammengesetzten Gasarten aus. Wir können daher mit Recht, wie es auch Berzelius bis zuletzt gethan hat, in dem Schwefelwasserstoffgas und in dem Schweflichtsäuregas ein halbes (und nicht ein Sechstel) Volum Schwefelgas mit einem Volum Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas verbunden annehmen.

Ob nach einem bestimmten Gesetze die flüssigen und starren einfachen Körper bei minder oder mehr erhöhter Temperatur dichtere oder minder dichte Dämpfe geben, ehe sie bei den stärksten Wärmegraden eine Gasdichtigkeit zeigen, die ihrem Atomgewicht entspricht, ergiebt sich nach den bisherigen Untersuchungen nicht mit Gewifsheit.

Dafs vielleicht aber ein solches bestehe, kann daraus geschlossen werden, dafs Phosphor und Arsenik, die in vielen Beziehungen sich ähnlich sind, bei Temperaturen von 527° bis 773° C., nach Mitscherlich, Dämpfe von analoger Dichtigkeit geben, und von minderer Dichtigkeit als der Schwefel.

Wir können also ferner noch die Annahme gelten lassen, dafs in einem Volum des Gases eines jeden einfachen Körpers gleich viel Atome enthalten sind; also zu der ursprünglichen Ansicht von Berzelius zurückkehren. Wenn diefs aber geschieht und die von Berzelius aufgestellten Atomgewichte wieder allgemein angenommen werden, so haben die chemischen Formeln den sehr grofsen Vortheil, dafs sie bei zusammengesetzten Körpern sogleich anzeigen, wie viel Volume seiner Elemente der zusammengesetzte Körper in Gasform enthält.

Nur das Gewicht von einem einzigen einfachen Körper in Gasform zeigt in dieser Hinsicht eine bemerkenswerthe und sonderbare Anomalie. Es ist diefs das Quecksilber, dessen Gasvolum nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Dumas und von Mitscherlich nur halb so schwer ist, als es seinem Atomgewichte nach seyn sollte. Während die angeführte Hypothese erklärt, weshalb das Gas eines einfachen Körpers schwerer seyn kann, als man es seinem Atomgewicht nach vermuthen sollte, ist es schwieriger einzusehen, wenn dasselbe leichter befunden wird. Es würde gewifs für jetzt sehr voreilig seyn, wenn man deshalb das Atomgewicht des Quecksilbers um die Hälfte verringern wollte; das Quecksilberoxydul und die ihm analog zusammengesetzten Verbindungen müfsten dann 4 At. Metall enthalten. Auch würde eine solche Annahme mit der Wärmecapacität nicht in Uebereinstimmung zu bringen seyn, die nach Regnault zu dem jetzt angenommenen Atomgewicht in demselben Verhältnifs steht, wie bei den andern Metallen. Höchst wahrscheinlich ist der Ausdehnungscoëfficient für den Quecksilberdampf, der so leicht coërcibel ist, ein eigenthümlicher. Bekanntlich haben die

Untersuchungen von Magnus, mit denen die späteren von Regnault übereinstimmen, ergeben, dafs schon Kohlensäuregas und noch mehr Schweflichtsäuregas einen gröfseren Ausdehnungscoëfficienten haben als die atmosphärische Luft. — Das Quecksilber steht übrigens hinsichtlich vieler seiner Eigenschaften sehr isolirt. Ich mache nur darauf aufmerksam, dafs keine der vielen krystallisirten Verbindungen des Quecksilbers mit irgend einer analogen eines anderen Metalls isomorph ist, wenn sonst auch die Quecksilberoxydulverbindungen mit denen des Silberoxyds viele Aehnlichkeit zeigen.

Während bei der Feststellung der Atomgewichte der einfachen Körper das Gesetz der Wärmecapacität derselben mit dem Gesetze der Isomorphie ihrer Verbindungen in keinem Punkte im Widerspruch steht, zeigen sich bei der Verwandlung der Körper in Dampfform Erscheinungen, welche wir vollständig zu erklären noch nicht im Stande sind.

Wenn wir aber die einzige Ausnahme, welche das Quecksilber in Dampfform zeigt, als für jetzt nicht völlig erklärt, unberücksichtigt lassen, so glaube ich doch, durch die vielen angeführten Gründe, die Richtigkeit der Atomgewichte des Chlors, des Broms, des Jods, des Stickstoffs, des Wasserstoffs, so wie die des Phosphors, des Arseniks, des Antimons, des Wismuths und des Aluminiums, wie sie Berzelius festgestellt hat, wahrscheinlich gemacht zu haben. Jedenfalls scheint es mir im hohen Grade wünschenswerth, allgemein zu ihnen wieder zurückzukehren, und eine Uebereinstimmung, wie sie sonst statt fand, wieder herzustellen.

Man hat bisweilen bei der Vertheidigung der Atomgewichte von Gmelin angeführt, dafs es bequemer wäre, sich ihrer als anderer zu bedienen. Ich kann diese gröfsere Bequemlichkeit nicht finden. Jedenfalls aber ist es in der Wissenschaft wichtiger, vor allen Dingen das anzunehmen, was aus wissenschaftlichen Gründen geboten wird.

VIII. *Ueber eine eigenthümliche Erzeugungsweise der salpetrichten Säure; von C. Schönbein.*

(Aus d. Monatsbericht d. Akad. Nov. 1856.)

Bei gewöhnlicher Temperatur verhält sich bekanntlich der Sauerstoff, so wie er in der atmosphärischen Luft enthalten ist oder in den Laboratorien dargestellt wird, völlig gleichgültig sowohl gegen das gasförmige als wässerige Ammoniak, während nach des Verfassers früheren Versuchen der gleiche Sauerstoff, nachdem er den Einfluſs der Elektricität oder des Phosphors erfahren hat, d. h. ozonisirt worden ist, die beiden Bestandtheile des Ammoniaks: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, woher es kommt, daſs ozonisirter Sauerstoff mit Ammoniak salpetersaures Ammoniak erzeugt.

Die Thatsache, daſs der unter dem Berührungseinflusse des Platins stehende Sauerstoff schon in der Kälte eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorbringt, welche er unter sonst gleichen Umständen für sich allein nicht zu verursachen im Stande ist, lieſs den Verfasser vermuthen, daſs unter Mitwirkung dieses Metalles auch der gewöhnliche Sauerstoff bei niederer Temperatur die Oxydation der Elemente des Ammoniaks bewerkstelligen könnte und nachstehende Angaben werden zeigen, daſs dem so ist.

Bringt man mit wässerigem Ammoniak benetzten Platinmohr in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft und zieht man, nachdem diese Substanzen einige Zeit miteinander in Berührung gestanden, besagtes Metallpulver mit destillirtem Wasser aus, so findet sich in dieser Flüssigkeit Ammoniaknitrit vor, wie schon aus der einfachen Thatsache erhellt, daſs besagter wässeriger Auszug bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. den jodkaliumhaltigen Stärkekleister augenblicklich auf das Tiefste bläut. Hat der mit wässerigem Ammoniak benetzte Platinmohr auch nur eine Minute lang mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer

Luft in Berührung gestanden, so ist während dieser kurzen Zeit doch schon so viel salpetrichtsaures Ammoniak erzeugt worden, dafs das Vorhandenseyn desselben durch das angegebene Mittel sich augenfälligst darthun läfst. Je länger die Berührung gedauert, desto gröfser natürlich auch die Menge des gebildeten Nitrites.

Im Vorbeigehen bemerkt der Verfasser, dafs nach seinen Erfahrungen für das Nitrit es kein empfindlicheres Reagens giebt, als den verdünnten Stärkekleister mit einigem Jodkalium versetzt, welches Salz jedoch aus leicht einsehbarem Grunde durchaus frei von Jodat seyn mufs. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit auch nur Spuren von Ammoniak-, Natron-, Kalinitrit u. s. w., so wird dieselbe bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das jodkaliumhaltige Stärkewasser augenblicklich auf das Stärkste bläuen, welche Reaction die Nitrate der gleichen Basen nicht hervorbringen. Der Verfasser bemerkt noch, dafs die schwach angesäuerten Lösungen des Ammoniaknitrites u. s. w. auch die frische Guajaktinctur sofort bläuen, welche Wirkung die gleich beumständeten Nitratlösungen nicht verursachen.

Dichtes Platin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf Sauerstoff und Ammoniak ein; unter Mithülfe der Wärme erhält man jedoch mittelst Platindrahtes augenblicklich merkliche Mengen Ammoniaknitrites und zwar am bequemsten in folgender Weise:

Führt man das eine zur Spirale aufgewundene und erhitzte Ende eines etwas dicken Platindrahtes in eine lufthaltige Flasche ein, welche vorher mit starkem Salmiakgeist ausgespült worden, und hält man über die Spirale einen mit angesäuertem jodkaliumhaltigen Stärkekleister behafteten Papierstreifen, so wird sich letzterer augenblicklich tief bläuen in Folge des unter diesen Umständen sich bildenden Ammoniaknitrites. In dem Gefäfse sieht man während der Anwesenheit des erhitzten Platindrahtes bald weifsliche Nebel erscheinen, welche von salpetrichtsaurem Ammoniak herrühren; denn läfst man diese Dämpfe durch etwas destillirtes Wasser aufnehmen, so bläut dieses den angesäuer-

ten jodkaliumhaltigen Kleister sofort auf das Tiefste, selbst wenn man die erhitzte Spirale auch nur wenige Sekunden in der Flasche hat verweilen lassen. Durch wiederholtes Einführen der erhitzen Spirale in ein etwas grofses Gefäfs, dessen Boden mit starkem wässerigem Ammoniak bedeckt ist, und häufiges Schütteln läfst sich in dieser Flüssigkeit bald so viel Nitrit anhäufen, dafs man damit alle die übrigen diesem Salze zukommenden Reactionen hervorbringen kann.

Was die Temperatur betrifft, bei welcher der Platindraht die Nitritbildung einleitet, so liegt sie noch unter der Rothgluth, wie daraus erhellt, dafs eine erhitzte Spirale, welche selbst in völliger Dunkelheit kein Glühen mehr zeigt, immer noch die Nitritbildung zu veranlassen im Stande ist. Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dafs auch Eisen- und Kupferdrähte die besagte Wirkung hervorbringen, zu welchem Behufe sie jedoch bis zum starken Glühen erhitzt seyn müssen.

Merkwürdiger Weise vermag, ähnlich dem Platin, auch das Kupfer den Sauerstoff zu bestimmen, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak Nitrit zu erzeugen, worüber nachstehende Angaben keinen Zweifel übrig lassen.

Befeuchtet man mit starker Ammoniaklösung in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche funfzig Grammen fein zertheilten Kupfers, so wie man dasselbe bei der Reduction des Kupferoxydes mittelst Wasserstoffgas erhält, so erwärmt sich bald in merklichem Grade das Metallpulver, und sieht man in dem bedeckten oder verschlossenen Gefäfs weifsliche Nebel erscheinen, welche nichts anderes als Ammoniaknitrit sind, wie man sich hievon leicht durch folgende Mittel überzeugen kann.

Führt man in das mit solchen Nebeln erfüllte Gefäfs einen mit angesäuertem Jodkaliumkleister befeuchteten Papierstreifen ein, so färbt sich dieser rasch blau; hält man nur kurze Zeit das gleiche Gefäfs bedeckt mit einer feuchten Glasplatte (oder einem gleichbeschaffenen Uhrglase), so wird deren nach Innen gerichtete Seite darauf gegossenes, mit verdünnter Schwefelsäure versetztes jodkaliumhaltiges

Stärkewasser tief bläuen, oder hängt man mit Wasser benetzte Streifen von Filtrirpapier in dem Reactionsgefäſs auf auch nachdem die vorhin erwähnten Nebel verschwunden sind und das Kupferpulver abgekühlt ist, so beladen sich diese Streifen bald mit so viel Ammoniaknitrit, daſs ihr wässeriger Auszug den angesäuerten jodkaliumhaltigen Stärkekleister auf das Tiefste bläut.

Wird in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Flasche fein zertheiltes Kupfer mit wäſsrigem Ammoniak übergossen und das Gefäſs luftdicht verschlossen, so findet beim Schütteln eine Gasverschluckung statt, wie man daraus ersieht, daſs beim Oeffnen der Flasche unter Wasser in dieselbe die Flüssigkeit einströmt und damit das Gefäſs theilweise oder ganz gefüllt wird, je nachdem der Inhalt desselben kürzere oder längere Zeit geschüttelt worden und die Menge des angewendeten Kupferpulvers kleiner oder gröſser gewesen.

Wendet man anstatt des reinen Sauerstoffgases atmosphärische Luft an, so wird der Sauerstoff derselben unter den erwähnten Umständen natürlich ebenfalls verschluckt und zwar so rasch, daſs ein nur mäſsig groſses Luftvolumen im Laufe weniger Minuten seines Sauerstoffgehaltes vollständig beraubt werden kann. Bringt man z. B. in eine graduirte mit atmosphärischer Luft gefüllte Röhre von 42 Cubikzoll Inhalt fünf Grammen pulverförmigen Kupfers und so viel (etwas schwache) Ammoniaklösung, daſs noch 35 Cubikzoll Luft in der Röhre zurückbleiben, so braucht man den Inhalt des luftdicht verschlossenen Gefäſses nur wenige Minuten lang lebhaft zu schütteln, damit beim Oeffnen der Röhre unter Wasser 7 Cubikzoll dieser Flüssigkeit eintreten. Bei Anwendung gehörig groſser Mengen Kupferpulvers und lebhaftem Schütteln habe ich selbst einem Cubikfuſs Luft im Laufe weniger Minuten allen Sauerstoff entzogen. Wie sich von selbst versteht, erlöschen brennende Körper augenblicklich im Reste der so behandelten Luft, d. h. verhält sich derselbe als Stickgas, und kaum wird nöthig seyn ausdrücklich zu bemerken, daſs das bei diesen Versuchen angewendete wässerige Ammoniak sich rasch tief lasurblau färbt.

Der verhältnifsmäfsig so grofsen Raschheit wegen, mit welcher unter den erwähnten Umständen der Sauerstoff vom Kupfer und Ammoniak aufgenommen wird, könnten diese Substanzen als Mittel zur Darstellung gröfserer Mengen von Stickgas aus atmosphärischer Luft, wie auch zu eudiometrischen Zwecken dienen.

Was die erwähnte lasurblaue Flüssigkeit betrifft, so ist sie keineswegs nur eine Lösung von Kupferoxydammoniak, sondern enthält auch noch salpetrichtsaures Ammoniak, wie aus obiger Angabe sich schon zum voraus erwarten läfst und die nachstehenden Angaben darthun werden.

Wird besagter Flüssigkeit etwas Natronlösung zugefügt, und läfst man das Gemisch einige Zeit sieden, so scheidet sich schwarzes Kupferoxyd aus, und wird beim Filtriren eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Bis zur Trocknifs abgedampft, läfst sie einen gelblich weifsen noch etwas alkalisch reagirenden Rückstand, welcher, mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt, verpufft, mit Schwefelsäure übergossen, Dämpfe von Untersalpetersäure und Stickoxydgas entwickelt [1]), welcher ferner die durch Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung braun färbt, wie auch die mit Vitriolöl versetzte Indigolösung rasch zerstört. Natürlich bläut eine wässerige und mit verdünnter Schwefelsäure übersäuerte Lösung des besagten Rückstandes sowohl den jodkaliumhaltigen Stärkekleister als auch die frische Guajaktinctur. Diese Reactionen lassen nicht daran zweifeln, dafs in dem besagten Rückstand ein salpetrichtsaures Salz enthalten sey, welches kein anderes als Natronnitrit seyn kann, und lassen schliefsen, dafs in der lasurblauen Flüssigkeit neben dem Kupferoxydammoniak auch noch Ammoniakni-

1) Hr. Hofrath Wöhler theilte mir diesen Sommer mündlich die Notiz mit, dafs einer seiner Schüler aus der blauen Flüssigkeit, welche er beim Aussetzen von Kupferspänen und wäfsrigem Ammoniak an die Luft erhalten, mittelst Schwefelsäure rothbraune Dämpfe entbunden, die Sache aber nicht weiter verfolgt habe.

trit vorhanden sey, welches bei Zusatz von Natron unter Bildung von salpetrichtsaurem Natron und Ausscheidung von Ammoniak sich zersetzt.

Aus den in dem voranstehenden Aufsatze beschriebenen Thatsachen geht somit hervor, dafs unter dem Berührungseinflusse des fein zertheilten Platins und des Kupfers der gewöhnliche Sauerstoff befähiget wird, die Elemente des Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu salpetrichter Säure, welche letztere mit anderem Ammoniak zu einem Nitrit sich vereiniget.

Die Frage, warum unter den erwähnten Umständen nicht Salpetersäure oder ein Nitrat anstatt der salpetrichten Säure oder eines Nitrites sich bilde, hofft der Verfasser bei einem andern Anlasse beantworten zu können.

IX. *Ueber die Krystallformen des kärntnerschen Vanadinits; von Dr. J. Schabus.*

Es ist bekannt, dafs man die Frage, ob das vanadinsaure Bleioxyd dem phosphorsauren oder arsensauren isomorph sey, vor der Auffindung des kärntnerschen Vanadinits nicht entscheiden konnte. Ich war daher sehr erfreut, als mir vor ungefähr zwei Jahren von meinem Freunde Canaval, Kustos des kärntnerschen Landesmuseums, ein Stück des Vanadinits aus den Bleierzgruben vom Obir bei Windischkappel in Kärnten zur krystallographischen Untersuchung eingeschickt wurde.

Die an diesen Krystallen ausgeführten Messungen ergaben die Gröfse der Kante für das als Grundform gewählte Rhomboëder = 89° 44', welcher Werth die Isomorphie mit dem Mimetesit (89° 13'), Pyromorphit (88° 29') (Haidinger, in den leicht fafslichen Anfangsgründen der

Naturgeschichte des Mineralreiches von Fr. Mohs, zweiter Theil, bearbeitet von F. X. M. Zippe S. 140 u. 142) und Phosphorit (88° 41,) aufser Zweifel setzt.

Da ich die Resultate meiner Untersuchungen Hrn. Canaval sogleich zur Verfügung stellte, hoffte ich dieselben bald veröffentlicht zu sehen. Zufällige Umstände verzögerten jedoch die Veröffentlichung bis jetzt. Obwohl in der Zwischenzeit Prof. Rammelsberg seine Messungen veröffentlichte (diese Annalen Bd. XCVIII, S. 249), glaube ich doch, dafs die Mittheilung meiner Bestimmung einiges Interesse für sich in Anspruch nehmen dürfe. Die 1 bis 3 Linien langen Krystalle des kärntnerschen Vanadinits haben einen Durchmesser, der $\frac{1}{8}$ bis 1 Linie beträgt, ausgezeichneten demantartigen Glasglanz, honiggelbe Farbe, die an den oberen Enden zuweilen fast rein weingelb ist. Kleinere Krystalle sind vollkommen durchsichtig, gröfsere halbdurchsichtig und dichromatisch. Bei aufrechter Stellung derselben ist das ordinäre Bild der dichroskopischen Lupe dunkel honiggelb, das extraordinäre lichtweingelb.

Die Formen der Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, und bestehen aus der hexagonalen Pyramide p (Fig. 12 und 13 Taf. III), einer schärferen hexagonalen Pyramide q, dem hexagonalen Prisma der ersten Art, einer hexagonalen Pyramide, aus dem hexagonalen Prisma der zweiten Art und der Pinakoidfläche; wahrscheinlich finden sich noch die Flächen eines Skalenoëders, das jedoch der Kleinheit der Flächen wegen nicht bestimmbar war.

Wählt man p als die Grundform, so erhalten die Gestalten nach Naumann's Bezeichnung folgende Zeichen. $P(p)$; $2P2(r)$; $\frac{5}{2}P(q)$; $\infty P(P)$. Die Flächen der Gestalten $0P$ und $\infty P2$ treten sehr untergeordnet auf; die des Skalenoëders liegen in der Zone P, $2P2$, ∞P. An einem Stücke des k. k. Hof-Mineralienkabinetes finden sich Krystalle, an denen aufserdem die schon von Prof. Dr. A. Kenngott angegebene Form $P2$ vorkommt. (Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen im Jahre 1854 S. 48.)

Letztere Gestalt ist an einzelnen Krystallen, welche ich

der Güte des Hrn. Sectionsrathes G. v. Gorgey verdanke, vorherrschend.

An den Krystallen, welche mir von Canaval übermittelt wurden, habe ich folgende Winkel gemessen:

		berechnet
p_1 zu p_4	$= 101^\circ\ 8'$	
q P	$= 154\ \ 0$	$154^\circ\ 4'$
p_1 p_2	$= 142\ \ 57$	$142\ \ 58$
P p	$=$	$129\ \ 26$

Die Kanten $\frac{p_1}{p_4} = \frac{p_2}{p_5} = \frac{p_3}{p_6}$ habe ich an zwei schön ausgebildeten Individuen gemessen; die für $\frac{p_1}{p_4}$ erhaltenen Supplemente sind:

$78^\circ\ 47{,}5'$; $78^\circ\ 48'$; $78^\circ\ 50{,}5'$; $78^\circ\ 50'$; $78^\circ\ 49'$;
$78^\circ\ 48'$; $78^\circ\ 49{,}5'$: $78^\circ\ 50{,}5'$; $78^\circ\ 47{,}5'$; $78^\circ\ 50'$;

woraus der Mittelwerth $= 78^\circ\ 49'$ folgt. An demselben Krystalle wure $\frac{p_2}{p_5} = 78^\circ\ 51{,}5'$, an einem zweiten aber $\frac{p_1}{p_4} = 78^\circ\ 54'$ und $\frac{p_2}{p_5} = 78^\circ\ 53'$ gefunden. Die dritte Kante konnte, weil an jedem Krystalle eine Fläche unvollkommen spiegelte, nicht bestimmt werden. Die Winkel der Prismenflächen schwanken, da diese entweder uneben oder schwach horizontal gestreift sind, selbst an den besser ausgebildeten Krystallen zwischen $119^\circ\ 35'$ und $120^\circ\ 30'$. An einem Krystalle des Vanadinits von Beresowsk, welcher an einem Stücke des k. k. Hof-Mineralienkabinetes auf Quarz aufsafs, beträgt die Neigung von P zu $\infty P = 131^\circ\ 30'$ bis $127^\circ\ 20'$; eine genaue Messung war, da die Flächen von P sehr klein und fast glanzlos waren, nicht möglich.

Die an verschiedenen Individuen vorkommenden Combinationen sind:

1) $P . \infty P$; 2) $P . \frac{5}{2} P . \infty P$ (Fig. 12 Taf. III.; 3) $P . 2P2 . \infty P$ (Fig. 13); 4) $0P . P . \frac{5}{2} P . \infty P$; 5) $0P . P . P_2 . \infty P$.

Nach Haidinger ist die Bezeichnung der Gestalten:
$0R$; $Q(p)$; $\frac{5}{2} Q(q)$; $\frac{1}{2} R - \frac{1}{2} R$; $R - R(r)$; $\infty Q(P)$; ∞R;
nach Mohs:
$R - \infty$; $2(R - 1)$; $2(R)(r)$; $P(p)$; $\frac{5}{4} P + 1 (q)$; $P + \infty (P)$; $R + \infty$.

Wählt man nach Mohs und Haidinger r als das Dirhomboëder der Grundgestalt, so ist $2(R) = 131^\circ\ 41'$; $109^\circ\ 51'$; $a = 2{,}1366$: $R = 89^\circ\ 44$. Unter den mir bekannten Rhomboëdern steht dieses dem Hexaëder am nächsten.

Die hier angegebenen Winkel beziehen sich ausschliefslich auf die mir von Canaval übergebenen Krystalle. An einigen ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen des Hrn. Sectionsrathes v. Gorgey erhielt ich Werthe, welche von den angegebenen nur wenig verschieden sind. Wollte man dieselben jedoch mit den angegebenen combiniren, so würde sich als Mittelwerth für die Kanten der vorherrschenden Gestalt (p) $A = 143^\circ\ 0'$ und $S = 78^\circ\ 46'$ herausstellen; wenn A die Axenkante und S die Seitenkante dieser Pyramide bezeichnet. Um die an diesen Krystallen erhaltenen Winkel mit denen des Pyromorphits und Mimetisits zu vergleichen, habe ich die Messungen an Krystallen dieser beiden Species, welche mir vom früheren Direktor des k. k. Hof-Mineralienkabinetes P. Partsch zu Gebote gestellt wurden, ausgeführt. Die gefundenen Winkel sind:

1) An einem Braunbleierze von Bleistadt in Böhmen: $S = 80^\circ\ 40'$, $A = 142^\circ\ 13'$ ($142^\circ\ 14'$ berechnet).
2) An einem Grünbleierze (arsensaures) von Johanngeorgenstadt $S = 79^\circ\ 56'$, $A = 142^\circ\ 32'$. An einem zweiten Stück vom gleichen Fundorte fand ich diese beiden Winkel $= 142^\circ\ 37'$, $79^\circ\ 56'$ ($79^\circ\ 44'$ berechnet) und an drei anderen Krystallen $S = 80^\circ\ 4'$, $79^\circ\ 44'$ und $80^\circ\ 43'$.
3) An einem Grünbleierzkrystall von Zschopau: $S = 80^\circ\ 11'$, $A = 142^\circ\ 26'$ (berechnet).
4) An einem Grünbleierze (arsens.) aus England: $S = 79^\circ\ 24'$, $A = 142^\circ\ 45'$ (berechnet).
5) Ein Grünbleierz- (Mimetesit) Krystall aus der Wheatley-Grube von Phönixvill in Pennsylvanien, welchen mir Prof. Kenngott zur Bestimmung freundlichst überliefs: $S = 80^\circ\ 30'$, $A = 142^\circ = 142^\circ\ 18'$ (berechn.)

Der leichten Uebersicht wegen mögen diese Gestalten nach der Gröfse der Kanten geordnet folgen:

143°	0';	78°	46'	Vanadinit aus Kärnten		
142	45	79	24	Grünbleierz (M.)	aus	England
142	37	79	44	»	» von	Johanngeorgenstadt
142	32	79	56	»	»	do.
142	29	80	4	»	»	do.
142	26	80	11	»	» von	Zschopau
142	18	80	30	»	» von	Pennsylvanien
142	14	80	40	Braunbleierz (P.)	von	Bleistadt
142	13	80	43	Grünbleierz (M.)	von	Johanngeorgenstadt.

Die früher bekannten Winkel der Axenkanten dieser Pyramiden sind:

	Rammelsberg.	G. Rose.	Haidinger.	Miller.	Haüy.
Vanadinit	142° 30'	—	—	—	—
Pyromorphit		{ 142° 15' / 141 3	142° 12'	142° 12'	141° 47'
Mimetesit		142 7	142 39	141 48	

Nach den Analysen von Rammelsberg entspricht die chemische Zusammensetzung der Formel

$$PbCl + 3(3PbO, PO_5) + 15[(PbCl + 3(PbO\ VO_3)].$$

Nimmt man nach Kenngott an, dafs im Vanadinit das Vanadin mit 5 Aeq. Sauerstoff zu VO_5 verbunden sey, und betrachtet das Chlor als den Sauerstoff vertretenden Bestandtheil, so wäre die Formel des Vanadinits

$$10Pb \left\{ \begin{matrix} O \\ Cl \end{matrix} + 3VO_5 \right\}$$ [1]).

1) Uebersicht der mineralogischen Forschungen im Jahre 1855 Seite 32; diese Annalen Bd. XCIX, S. 95.

X. *Ueber farbige Reflexion des Lichtes von mattgeschliffenen Flächen bei und nach dem Eintritte einer spiegelnden Zurückwerfung;*
von W. Hankel.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den Berichten d. K. Sächs. Gesellschaft d. Wissenschaft.)

Es ist bekannt, dafs Lichtstrahlen, welche in sehr schiefer Richtung auf eine mattgeschliffene ebene Glasfläche fallen, wie von einer polirten Fläche zurückgespiegelt werden. Dagegen scheint es nicht, als ob dieser Vorgang, namentlich in der Nähe der Gränzwinkel, bei welchen eine deutliche spiegelnde Zurückwerfung einzutreten beginnt, bis jetzt einer genauen Untersuchung unterworfen worden sey; und doch zeigt sich dabei ein meines Dafürhaltens nach interessantes Phänomen, nämlich ein Auftreten farbigen Lichtes durch den blofsen Vorgang der Reflexion auf der bezeichneten Fläche.

Ich will die Erscheinung an einem speciellen Beispiele darlegen. Mittelst eines vor dem Fensterladen eines dunklen Zimmers angebrachten Spiegels wurde ein Bündel Sonnenstrahlen horizontal durch eine verticale Spalte geleitet; die gegenüberstehende Wand, auf welche er sich projicirte, stand von der Spalte 5090^{mm} ab. Hinter der Spalte wurde dann ein Stückchen fein mattgeschliffenes Glas, dessen Rauhigkeit nur gering war, so aufgestellt, dafs es sich bequem um eine verticale Axe drehen liefs. Als dieses Stückchen Glas eine solche Stellung erhielt, dafs es von den Sonnenstrahlen in möglichst geneigter Richtung (fast unter einem rechten Winkel mit dem Einfallsloth) getroffen wurde, so entstand das Spiegelbild sehr nahe dem Orte, wo das directe Licht hinfiel, und erschien so farblos wie das directe Licht. Als jedoch die Glasfläche dergestalt gedreht wurde, dafs das Spiegelbild weiter abwich, also der Einfallswinkel gegen das Einfallsloth sich verkleinerte, begann das Licht

sich nach und nach schwach gelblich zu färben, und war bei einer Entfernung von 900^{m} von dem ursprünglichen Sonnenbilde, die einem Einfallswinkel von 85° entspricht, deutlich gelb. Mit weiterer Drehung des Glases ging das Gelb nach und nach in Orange über, das am deutlichsten bei einer Entfernung von 1180^{mm} vom ursprünglichen Bilde, oder bei einem Einfallswinkel von $83\frac{1}{2}°$ erschien. Bei noch weiterer Drehung ward die Farbe des reflectirten Lichtes immer deutlicher und stärker roth; das Roth hatte meist eine etwas andere Nüance, als das Roth im Spectrum, weil es mit weifsem Lichte gemengt war; seine Farbe möchte ich mit hell Feuerroth bezeichnen. Am lebhaftesten und stärksten trat dieselbe bei einer Ablenkung des Bildes von der ursprünglichen Richtung um 1700^{mm} oder bei einem Einfallswinkel von $80\frac{3}{4}°$ ein. Ward nun das mattgeschliffene Glasstück in demselben Sinne noch weiter gedreht, so begann das spiegelnd reflectirte Licht schwächer zu werden; es schien *fast*, als ob die Farbe des gespiegelten Bildes wieder einen gelblichen Ton annähme, namentlich bei einer Ablenkung von 2140^{mm} oder einem Einfallswinkel von 79°. Indefs liefs sich bei der Schwäche des spiegelnd reflectirten Lichtes, das noch dazu auf einem von zerstreut reflectirten Lichte beleuchteten Grunde sich darstellte, nichts Sicheres entscheiden, und ich möchte die unbestimmte Farbe des reflectirten Bildes für ein mit verhältnifsmäfsig vielem zerstreuten weifsen Lichte gemengtes sehr schwaches Roth halten. Ein spiegelnd reflectirtes Bild war auf dem vom zerstreuten Lichte beleuchteten Grunde überhaupt noch wahrzunehmen bis zu einem Abstande von 3150^{mm} oder bis zu einem Einfallswinkel von 74°.

Als eine gröber geschliffene Fläche an die Stelle der zuvor gebrauchten gesetzt wurde, waren die Erscheinungen ähnlich; nur lagen die Bilder alle näher dem directen, so dafs z. B. das deutlichste Roth bei einer Abweichung von 1430^{mm} oder bei einem Einfallswinkel von 82° sich zeigte; und ebenso lag auch die Gränze des Einfallswinkels, bei welchem überhaupt sich ein Spiegelbild zeigte, näher an

90° als zuvor. Bei noch gröberem Schliff waren die beschriebenen Erscheinungen erst sichtbar, als die Einfallswinkel sehr nahe an 90° betrugen. Es können daher diese Erscheinungen dienen, um die Feinheit einer mattgeschliffenen Fläche zu bestimmen.

Die Beschaffenheit der Glasmasse ist gleichgültig; ich habe die Erscheinung dargestellt durch mattgeschliffenes weifses, grünes, rothes Glas, durch mattgeschliffenes Milchglas und Porzellan. Je nach der Feinheit des Schliffes treten die Farben bei verschiedenen Einfallswinkeln auf.

Am besten läfst sich die Erscheinung an sehr wenig mattgeschliffenen Flächen untersuchen, wie z. B. auf dem oben zuerst erwähnten Glase, weil die Uebergänge weiter aus einander liegen.

Stellt man das erste oben genannte Glas so, dafs das Licht unter einem Winkel von $80\frac{3}{4}$° auffällt, also das reflectirte Licht am lebhaftesten roth erscheint, bringt das Auge in die Nähe der spiegelnd reflectirten Strahlen, und hält ein Prisma vor dasselbe, so erscheinen in dem zerstreut reflectirten Lichte sämmtliche Farben. Verrückt man dann unter Vorhalten des Prismas das Auge, so dafs das spiegelnd zurückgeworfene rothe Licht darauf fällt, so wird das Roth im Spectrum aufserordentlich stark strahlend und leuchtend, während an den übrigen Farben keine Aenderung zu bemerken ist. Eine Scheidung des spiegelnd reflectirten rothen und des nach derselben Richtung zerstreut reflectirten Lichtes ist natürlich nicht möglich.

Die Erklärung der vorstehenden Erscheinung liegt sehr nahe; nach meinem Dafürhalten ist die bei einem gewissen Einfallswinkel vorzugsweise eintretende Reflexion des rothen Lichtes nur eine Folge der gröfseren Wellenlänge desselben; bei dem betreffenden schiefen Auffallen des Strahles wird ein Theil der längeren rothen Wellen von den Rauhigkeiten schon spiegelnd reflectirt, während die kleineren Wellen, ich möchte sagen, noch in die Erhöhungen und Vertiefungen hineinfallen. Bei weiterer Schiefe werden dann nicht blofs die rothen, sondern auch noch die orange-

farben, bei noch gröfserer Schiefe auch die gelben u. s. f., und zuletzt die violetten Strahlen reflectirt; das gespiegelte Bild geht also von Roth durch Orange u. s. w. ins Farblose über.

Um die angeführten Erscheinungen wahrzunehmen, bedarf man aber nicht nothwendig des Sonnenlichtes; die Versuche gelingen ebenfalls mit der Flamme einer Lampe, wenn man das Auge so über ein mattgeschliffenes Glas hält, dafs man die Flamme darin gespiegelt erblickt. Um die Unterschiede, welche durch die gröfsere oder geringere Feinheit des Schliffes entstehen, mit Leichtigkeit zu übersehen, ist es am Bequemsten, auf einem Glasstreifen durch Schleifen mit verschiedenen Pulvern einzelne Stellen von verschiedener Feinheit herstellen zu lassen; wird ein solcher Streifen mit seiner Längsrichtung von rechts nach links auf einen Tisch gelegt, die Lampe so gestellt, dafs z. B. die feinste Stelle ein rothes Bild der Flamme zeigt, so erscheint unter denselben Einfallswinkeln auf der gröbern noch gar kein Bild; giebt eine gröbere Stelle ein rothes Bild, so sind die Spiegelbilder der feineren schon mehr gelblich.

Aber nicht blofs das reflectirte, sondern auch das durch ein mattgeschliffenes Glas mit sehr feinem Schliff hindurchgegangene Sonnenlicht erzeugt ein rothgefärbtes Bild, was wohl auf demselben Grunde beruht, wie das rothe Licht bei der Reflexion, d. h. es werden die längeren rothen Wellen weniger am regelmäfsigen Durchgange gestört, als die übrigen von kürzerer Wellenlänge. Aehnlich zeigen auch die Versuche mit der Flamme beim durchgehenden Lichte eine rothe Färbung.

Hält man ein fein mattgeschliffenes Glas dicht vor die Flamme einer Argandschen Lampe, so sieht das Auge in allen Entfernungen hinter demselben die an sich gelblichweifse Flamme in nicht merklich geänderter Färbung, aber mit nicht scharf begränzten Umrissen. Beträgt die Entfernung des Glases von der Flamme 100^{mm}, so sieht ein dicht hinter dasselbe gestelltes Auge nur einen hellen Schein,

der bei weiterer Entfernung des Auges vom Glase sich etwas bestimmter zusammenzieht; auch erscheint dann die Färbung etwas gelblicher, als die der fern gesehenen Flamme. Entfernt man das matte Glas etwa 1 Meter von der Flamme, so sieht ein hinter demselben, am besten in einem Abstande von 100 bis 200^{mm} befindliches Auge ein ziemlich scharf begränztes Bild der Flamme, das aber jetzt entschieden roth gefärbt ist. Die Glasmasse selbst war, wie ich bemerken will, absichtlich etwas grünlich genommen, um das Resultat um so entschiedener hervortreten zu lassen. Wird das Glas noch weiter von der Flamme entfernt, so erscheint die Flamme dunkler und tiefer roth gefärbt; dabei bildet sich, namentlich wenn das Auge dicht hinter das Glas gestellt ist, ein Lichtkegel von unzähligen durch Interferenz farbig erscheinende Strahlen um die Flamme.

Die rothe Färbung, welche Sonne und Mond annehmen, wenn ihre Strahlen durch eine dunstige Luftschicht dringen, wird sicherlich durch einen ähnlichen Vorgang erzeugt, indem die in der Atmosphäre schwebenden Theilchen die Stelle der Unregelmäfsigkeiten an der Oberfläche des mattgeschliffenen Glases vertreten.

Jedenfalls sind auch bei der Reflexion der strahlenden Wärme von mattgeschliffenen Flächen ähnliche Phänomene zu erwarten und ich werde nicht versäumen, dieselben im nächsten Sommer am Sonnenlichte zu untersuchen.

XI. *Ueber die prismatischen Spectra der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen; von William Swan.*

(*Transact. of the R. Soc. of Edinb. Vol. XXI, Pt. III, p.* 411.)

Die Erscheinungen bei den prismatischen Spectren der Flammen haben die Aufmerksamkeit vieler und vortreff-

licher Forscher beschäftigt. In den meisten Fällen jedoch sind von der Lage der hellen Linien, welche manche dieser Spectra zeigen, keine genaue Messungen gemacht und daher bleibt auf diesem Beobachtungsfelde noch Vieles zu thun übrig. Ich beabsichtige, von Zeit zu Zeit, sowie es meine Mufse erlaubt, die Lage der hellen Linien in den Flammenspectren durch Beobachtungen numerisch zu bestimmen, und ich habe die Reihe begonnen mit einer Untersuchung der Spectren der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen. Bei einer Untersuchung der Erscheinungen an Flammen nehmen die Kohlenwasserstoffverbindungen unsere Aufmerksamkeit zuerst in Anspruch, da sie die wichtigsten der künstlichen Beleuchtungsmittel darstellen; denn es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dafs, mit Ausnahme des Sonnenlichts, die Verbrennung dieser Substanzen die Quelle fast allen Lichts und aller Wärme ist, welche wir zu industriellem und häuslichem Zwecke benutzen. Ueberdiefs wird man sehen, dafs die Spectra der Kohlenwasserstoff-Flammen gewöhnlich merkwürdige Eigenthümlichkeiten zeigen, welche bis jetzt noch wenig Beachtung gefunden zu haben scheinen, welche aber zur Erklärung der allgemeinen Erscheinungen bei künstlichem Licht nützlich zu seyn versprechen.

Untersucht man das Spectrum des hellsten Theils der Flamme einer Oellampe oder Talgkerze, so findet man, dafs es keine dunklen Intervalle zeigt, seine Farbe und Helligkeit allmählich von Punkt zu Punkt mit fast ununterbrochener Stetigkeit variirt. Untersucht man jedoch nur das Licht von dem blauen Theil der Flamme, welcher den oberen Theil des Dochtes umgiebt, so ist das Resultat ein ganz anderes. Die äufsersten rothen und violetten Strahlen werden fast oder ganz unsichtbar und der intermediäre Theil des Spectrums zeigt eine Reihe von hellen Linien, die durch dunkle Zwischenräume getrennt sind[1]). Aehnliche Linien

1) Was die Beschreibung der Linien im Spectrum einer Oelflamme betrifft, sehe man Fraunhofer (Astron. Abhandlungen 1823, S. 16), Herschel (*Edinb. Transact. Vol. IX*, *p.* 455) und *Art. Light in d. Encycl.*

finden sich in den Flammen von Alkohol, Aether und Holzgeist. In der Flamme des unreinen Holzgeistes sieht man sie jedoch sehr schwierig, und kaum oder gar nicht sichtbar sind sie in den leuchtenderen Flammen des Terpentinöls und der Steinkohlennaphtha. Bevor ich eine Erklärung dieser Verschiedenheiten gebe, wird es nöthig einige Besonderheiten der Flammennatur voranzuschicken.

Ueber die Natur der Flamme.

Wahrscheinlich verdanken wir Hooke die erste sorgfältige Untersuchung über die Beschaffenheit der Flamme; später wurde sie von Humphry Davy und Prof. Draper studirt[1]).

Die Flamme des Steinkohlengases oder einer Talgkerze besteht, wie bekannt, aus mehren mit dem Auge leicht unterscheidbaren Theilen, in welcher die die Flamme ausmachende Substanz sich in sehr verschiedenen Zuständen befindet; man sieht nämlich, 1) einen innern nicht leuchtenden Theil, bestehend aus noch nicht glühenden Gasen, 2) eine blaue konoidische Hülle nahe am Docht oder Brenner, deren Farbe nach oben allmählich in ein glänzendes Gelbweifs übergeht, und 3) einen äufseren Mantel von schwach leuchtender Substanz. Bei sorgfältiger Untersuchung findet man, dafs der blaue Kegel den weifsen enthüllt, dafs der blaue allmählich nach oben, und der weifse nach unten dünner wird.

Man hat vorausgesetzt, in dem blauen Theil der Flamme sey der Zutritt des Sauerstoffs hinreichend, um eine vollständige Verbrennung der Gase zu bewirken, so dafs hier in der Kohlenwasserstoff-Flamme eine unmittelbare Erzeugung von Wasser und Kohlensäure stattfinde[2]). Das helle

Metrop. art. 522). Das Spectrum des Löthrohrkegels ist beschrieben von Fraunhofer (*Brewster Journ. of Science Vol. VII, p.* 7) und von Draper) *Phil. Mag. Vol. XXXII, p.* 111).

1) *Works of Sir Davy, Vol. VI, Lond.* 1840. Draper, über die Erzeugung des Lichts durch chemische Action, *Lond. Phil Mag.* 1848 *Vol. XXXII, p.* 100.

2) *Kane's Chemistry p.* 289.

weiſse Licht der oberen Flammentheile entspringt, wie Humphry Davy gezeigt, aus der Abscheidung starrer Kohle, welche in der hohen Temperatur, der sie ausgesetzt ist, hell glühend wird, und, wenn sie nicht in Kohlensäure verwandelt wird, in Form von Rauch entweicht.

Der äuſsere Mantel der Flamme entlehnt sein Licht, nach Prof. Draper, hauptsächlich von glühender Kohlensäure und glühendem Wasserdampf.

Während bei den gewöhnlichen Flammen von Steinkohlengas und Oel sich feste Kohle abscheidet, kann man bekanntlich durch Verbrennung einer Mischung von Steinkohlengas und Luft die Abscheidung der Kohle fast ganz verhüten, und eine rauchlose Flamme erhalten. Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst auf den Gegenstand dieses Aufsatzes zufällig gelenkt, als ich eine Gaslampe gebrauchte, wo dieses Ziel auf eine sehr einfache Weise erreicht wird. Da diese Lampe — die Erfindung des Professors Bunsen in Heidelberg — erst neulich in Schottland eingeführt worden ist[1]) und ich von ihr einen ausgedehnten Gebrauch zu meinen Versuchen gemacht habe, so wird es zweckmäſsig seyn, ihre Construction zu beschreiben.

Sie besteht aus einem gewöhnlichen Fledermaus-Gasbrenner (*„union“ or „bat-wing“ gas burner*), welcher, wie insgemein gebraucht, eine flache fächerförmige Flamme liefern würde. Der Brenner ist umgeben von einer 0,4 Zoll im Durchmesser haltenden und etwa 3 Zoll hohen Messingröhre, die dicht unter dem Brenner Löcher hat, welche geöffnet und geschlossen werden können, um so einen regelmäſsigen Zufluſs von Luft zu gestatten. Das fächerförmig aus dem Brenner strömende Gas stöſst schief auf die Wände der Röhre, und wird, von diesen zurückgeworfen, wirksam mit der am Boden eintretenden Luft gemischt; und wenn man das Gemisch von Gas und Luft entzündet, brennt es oben aus der Röhre mit einer voluminösen

1) Durch Dr. Robert Ferguson, dessen interessanter Aufsatz über diese Lampe nächstens in den *Transactions of the Royal Scottish Society of Arts* erscheinen wird.

Flamme ohne Rauch. Eine vollständige Vermischung des Gases mit der Luft ist wesentlich für den Erfolg der Vorkehrung, welche versagt, wenn ein flacher Brenner statt des »*union jet*« angewandt wird.

Die Flamme der Bunsen'schen Lampe besteht wenigstens aus zwei verschiedenen Portionen, aus einem etwa zwei Zoll hohen leuchtenden Hohlkegel von starker grünblauer Farbe, und einem etwa sechs Zoll hohen, sehr diffusen äufseren Mantel, der nach Innen röthlich ist und nach Aufsen eine blasse Lavendelfarbe besitzt. Auch in dieser Flamme, wie in der gewöhnlichen des Steinkohlengases, allein in viel gröfserem Verhältnifs, findet ein beständiges Funkeln von gelben Flitterchen statt, herrührend, wie es scheint, von fremder Substanz, die theils in dem Gase, theils und wahrscheinlich noch reichlicher in der in die Röhre eintretenden und sich vor der Verbrennung mit dem Gase vermischenden Luft mechanisch herumschwimmt. Diese Substanz wird beständig durch die Wände der Flamme geschleudert und daselbst auf einen Augenblick glühend[1]).

Das Licht der äufseren Flammenhüllen entsteht, glaube ich, hauptsächlich von kleinen starren Körpertheilchen, die theils aus der Substanz, theils und öfters, wie bei der Bunsen'schen Lampe, aus der in die Flamme eintretenden Luft herstammen. Die äufsere Hülle der Flamme der Bunsen'schen Lampe besitzt so wenig eigne Helligkeit, dafs ihre Farbe durch die zufällige Gegenwart fremder Substanzen sehr leicht abgeändert wird. Da die Natronsalze bekanntlich in merkwürdiger Fülle homogenes gelbes Licht erzeugen, so machte ich den folgenden Versuch, um zu ermit-

1) Ist die Luft aus irgend einer Ursache *staubig*, so wird dieses Funkeln sehr stark. Wird z. B. der Fufsboden gefegt oder in geringer Entfernung von der Lampe ein Stück Holzkohle mit einem Messer gekratzt, so werden kleine Theilchen durch den Luftstrom in die Röhre geführt und es entsteht ein übermäfsiges Funkeln, welches ein sehr schönes Schauspiel darbietet und zugleich die Ansicht bestätigt, dafs das gewöhnliche Funkeln hauptsächlich von durch die Luft herbeigeführten Staubtheilchen veranlafst wird.

teln, eine wie kleine Menge von Materie auf diese Weise nachgewiesen werden könne.

Ein Zehntelgran Kochsalz, sorgfältig gewogen auf einer Waage, die noch 0,01 Gran angab, wurde in 5000 Gran destillirten Wassers gelöst. Zwei vollkommen ähnliche Streifen Platinfolie wurden durch die Bunsen'sche Lampe sorgfältig so lange geglüht bis sie fast aufhörten die Flamme gelb zu färben; denn eine gänzliche Abwesenheit von gelbem Lichte zu erhalten, ist anscheinend unmöglich. Einer der Streifen wurde in die Salzlösung getaucht, der andere in destillirtes Wasser. Die Menge der an dem Streifen haftenden Salzlösung war beträchtlich weniger als $\frac{1}{20}$ Gran. Nachdem beide Streifen bis zur Verdampfung des Wassers über der Lampe gehalten worden, wurden sie gleichzeitig von entgegengesetzten Seiten her in die Flamme gesteckt. Der in der Salzlösung gewesene Streif theilte beständig einem bedeutenden Theil der Flamme eine helle gelbe Farbe mit, leicht unterscheidbar von der, welcher der in reines Wasser getauchte Streif veranlaſste. Es ist demnach erwiesen, daſs eine Chlornatrium-Portion, die weniger als ein Milliontel-Gran wiegt, noch fähig ist, die Flamme hellgelb zu färben; und da die Aequivalente von Natrium und Chlor sich wie 23 zu 35,5 verhalten, so folgt, daſs eine Natrium-Menge von nicht mehr als $\frac{1}{2500000}$ *Troy*-Gran sich in der Flamme noch bemerklich macht. Wenn es möglich wäre, eine Flamme frei vom gelben Lichte zu erhalten, auſser dem, welches das Natron im obigen Versuche verursacht, so ist klar, daſs eine noch viel kleinere Menge Natrium die Farbe der Flamme sichtbar verändern würde. Es ergiebt sich daraus, daſs es vieler Vorsicht bedarf, wenn man die Erscheinungen beim Spectrum einer Flamme auf die chemische Constitution des verbrennenden Körpers beziehen will. Denn die hellste Linie im Spectrum einer Kerzenflamme — die gelbe Linie *R* von Fraunhofer[1]) — kann mit groſsem Glanz hervorgebracht werden, wenn man

1) Schumacher's Astronom. Abhandlungen 1823, S. 18.

eine äufserst kleine Menge Salz in eine Flamme bringt, in deren Spectrum diese Linie schwach ist oder gänzlich fehlt. Es fragt sich dann, ob diese Linie in der Kerzenflamme herrühre von der Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffs, aus welchen der Talg hauptsächlich besteht, oder ob sie aus der kleinen Spur von Chlornatrium entspringe, welche in den meisten thierischen Substanzen enthalten ist. In der That, betrachten wir die fast universelle Verbreitung der Natriumsalze und die merkwürdige Energie derselben zur Hervorbringung eines gelben Lichts, so scheint es sehr wahrscheinlich, dafs die gelbe Linie *R*, welche in dem Spectrum fast aller Flammen erscheint, jedesmal von der Anwesenheit kleiner Natrium-Mengen herrührt.

Die Ansicht, dafs ein grofser Theil des Lichts der Flammenhüllen von der zufälligen Gegenwart kleiner Spuren fremder Materie herrühre, kann möglicherweise zur Erklärung gewisser anomalen Farben-Verschiedenheiten dienen, welche man in den Hüllen von Flammen aus der Verbrennung derselben Elemente beobachtet. So enthalten Talg, Steinkohlengas, wasserfreier Alkohol und schwacher Weingeist alle dieselben verbrennlichen Substanzen, Kohle und Wasserstoff, und doch ist die Hülle einer Kerzenflamme hellgelb, die einer Steinkohlengasflamme purpurn, und die von starkem Alkohol und schwachem Weingeist sind sehr bedeutend in Helligkeit verschieden.

Es ist auch wichtig zu bemerken, dafs, während die Helligkeit, die man der äufseren Hülle einer Flamme durch Substanzen wie Natron- oder Kupfersalze mittheilen kann, so grofs werden kann, dafs sie den inneren Flammenkegel verdeckt oder ihn in einigen Fällen ganz unsichtbar macht, ich dennoch beobachtet habe, dafs das Licht des blauen Theils der Flamme oder des inneren Kegels an Farbe und Intensität durchaus unverändert bleibt. Der Beweis von dieser sonderbaren Eigenschaft der Flamme wird weiterhin (S. 320) gegeben werden.

Prismatische Zerlegung der Flamme.

Indem ich mir einstweilen eine vollständigere Beschreibung des angewandten Apparates vorbehalte, will ich vorausschicken, was ich rücksichtlich der Spectra der Flammen zu sagen habe, dafs der beobachtete Gegenstand ein schmaler beleuchteter Schlitz war und beobachtet wurde durch ein Glasprima, das vor einem Fernrohr stand, welches auf den Schlitz eingestellt war.

Es ist bereits angegeben worden, das gewisse Kohlenwasserstoffflammen Spectra liefern, die helle Linien getrennt durch dunkle Räume zeigen. In keinem Spectrum sind diese Linien leichter zu beobachten als in dem der Bunsen'schen Gaslampe. Um die Erscheinungen der zu verschiedenen Theilen der Flamme gehörigen Spectren zu unterscheiden, ist es hinreichend, die Flamme hinter einen schmalen Schlitz zu stellen, welcher nicht über 0,2 Zoll hoch ist und durch welchen das Licht zu dem Prisma geht [1]). Hebt man die Flamme allmählich hinter dem Schlitz, so wird man zuerst dasjenige Spectrum sehen, welches ausschliefslich von der über den innern Kegel hinausragenden Flammenhülle entspringt. Das Spectrum ist leidlich hell, dehnt sich ohne die mindeste Unterbrechung von der Fraunhofer'schen Linie *C* bis nahe zu der Linie *H* aus, und zeigt durchaus keine helle Linie, aufser der gelben *R*. Diese Linie ist jedoch aufserordentlich flatternd, so dafs sie oft vollständig verschwindet; sie scheint gänzlich herzurühren von den gelben Funkeln, welches in der äufsern Hülle überwiegt. Hebt man die Flamme höher, so dafs man den Gipfel des grünen Kegels zur Ansicht bringt, so kommen vier andere helle Linien zum Vorschein; und wenn man fortfährt die Flamme zu heben, um Licht von immer niedrigeren Theilen zu erhalten, so werden die hellen Linien immer schärfer begränzt, weil die Zwischenräume immer dunkler werden; auch werden einige schwächere Linien sichtbar. Wenn

1) Auch kann man Prof. Draper's sinnreiche Methode des Beobachtens der Flamme durch einen *horizontalen* Schlitz anwenden; siehe *Phil. Mag. Vol. XXXII, p.* 106.

endlich nur Licht von den untersten Theilen der Flamme, wo die äufsere Hülle fast ganz verschwindet, durch den Schlitz geht, so werden die hellen Linien so scharf, dafs man im Stande ist, ihre Orte fast mit derselben Genauigkeit messend zu bestimmen, welche sich bei Messung der dunklen Linien des Sonnenspectrums erreichen läfst.

Aus der Leichtigkeit, mit welcher sich die Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums erhalten lassen, schlofs ich, dafs sie für optische Untersuchungen von Nutzen seyn möchten; und bald fand ich auch im Verfolge meiner Versuche, dafs sie grofse Dienste leisten. Ich war daher begierig auszumitteln, ob sie wirklich der Gasflamme angehören oder aus der zufälligen Anwesenheit fremder Substanzen entspringen; da es ja bekannt ist, dafs einige Metalle wie Kupfer, bei ihrer Gegenwart in einer Flamme, helle Linien in deren Spectrum hervorbringen. Zu dem Ende verbrannte ich ein Gemisch von Steinkohlengas und Luft successive aus einer eisernen Röhre, einer Glasröhre, einer aus Platinfolie gebildeten Röhre und der messingenen Röhre der Bunsen'schen Lampe; allein immer blieben die Linien unverändert an Zahl und Lage, zum Beweise dafs sie gänzlich von der Verbrennung des Gases herstammen und nicht von einer fremden, durch die Lampe herbeigeführten, Substanz.

Ueber die scheinbare Verschiedenartigkeit der Spectra der Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

Nachdem wir so die allgemeinen Erscheinungen der Spectra der Kohlenwasserstoffflammen studirt haben, von denen einige continuirliche Spectra, andere unterbrochene zeigen, können wir die Frage vornehmen: Woraus entspringen diese Unterschiede?

Schon Draper hat gefunden, dafs ein glühender starrer Körper zwischen Gränzen, die mit der Temperatur variiren, Licht von jeder Brechbarkeit aussendet. Wenn z. B. Kohle in Sauerstoff verbrennt, oder ein Platinstreif durch einen elektrischen Strom bis zur Temperatur 2130° F. er-

hitzt wird, so entsteht ein vollkommen continuirliches Spectrum ohne helle Striche oder dunkle Räume, das sich wenigstens von der Linie *B* bis zur Linie *H* des Sonnenspectrum erstreckt [1]). Hierdurch vermögen wir zu erklären, weshalb wir in dem Spectrum des blauen Theils der Flamme helle Linien und dunkle Räume sehen, welche in dem Spectrum des hellen inneren Kegels ganz unsichtbar sind. Denn das Licht des inneren Kegels entspringt aus in der Flamme abgesetzter, glühender starrer Kohle, welche, wie wir eben gesehen, ein helles continuirliches Spectrum erzeugen mufs. Das Licht dieses Spectrums überstrahlt das verhältnifsmäfsig schwache der hellen Linien des blauen Theils der Flamme und füllt die dunklen Räume zwischen denselben aus. Ferner sind Linien im Spectrum des blauen Theils der Weingeist- oder der Kerzenflamme leicht zu sehen, während sie in der Flamme des Terpenthinöls oder der Steinkohlennaphtha fehlen, denn die letzteren Körper enthalten so viel Kohle, dafs dieselbe sich fast schon am Boden der Flamme abzusetzen anfängt. Der blaue Kegel ist dadurch auf einen äufserst schmalen Ring reducirt, und wie klein auch die Oeffnung sey, durch welche das Licht auf das Prisma übergeht, so ist es doch practisch unmöglich, das Spectrum des blauen Lichts getrennt von dem der glühenden Kohle zu erhalten.

Auf ähnliche Weise können wir erklären, warum im Spectrum des Alkohols Linien sichtbar sind, die in dem eines schwachen Weingeistes oder dem des unreinen Holzgeistes nicht gesehen werden. Die äufsere Hülle, wie der innere helle Kegel empfängt das meiste Licht von glühender starrer Substanz und so entsteht ein continuirliches Spectrum, wie bei der Bunsen'schen Lampe gezeigt ward. Nun ist bei der Flamme des schwachen Weingeistes oder des Holzgeistes die äufsere Hülle sehr voluminöse und voll entwickelt, woraus am Boden der Flamme eine ungewöhnliche Dicke entspringt. Das Licht von der darin enthaltenen glühenden Substanz hat daher, genau wie das des

1) *Phil. Mag. Vol. XXX, p.* 349.

inneren hellen Kegels, die Wirkung, dafs es die hellen Linien des Spectrums unsichtbar macht.

Ueber die Methode, die Spectra der Kohlenwasserstoff-Flammen zu beobachten.

Da die aus dem Licht von glühender Substanz entspringenden continuirlichen Spectra kein unterscheidendes Merkmal darbieten, so folgt, dafs man zur Auffindung charakteristischer Erscheinungen für die chemische Constitution der verbrennenden Körper denjenigen Theil der Flamme untersuchen mufs, in welchem irgend solide Molecüle, welche abgelagert wurden, sich noch nicht zu Massen versammelt haben können. Dieser Zustand findet sich in dem blauen Theil der Kohlenwasserstoff-Flammen, wo hinreichend Luft zufliefst, um die Gase vollständig zu verzehren. Bei Flammen, wie die von Terpenthinöl, $C_{10}H_8$, worin viel Kohle ist, wird es nöthig, die Kohle durch einen künstlichen Zuflufs von Luft zu verbrennen. Um diefs zu erreichen, die Kohle, ohne intermediäre Abscheidung in starrer Form, in Kohlensäure zu verwandeln, ersann ich zwei Methoden. Die eine bestand darin, die Dämpfe der zu untersuchenden Substanzen in der Bunsen'schen Lampe zu verbrennen; allein diese verwarf ich als unbequem und vielleicht in einigen Fällen selbst gefährlich, da, wäre es nöthig geworden, sehr flüchtige Flüssigkeiten in verschlossenen Gefäfsen zu sieden, Explosionen zu fürchten gewesen wären. Die andere bestand einfach darin, mittelst eines feststehenden Löthrohrs einen Luftstrom durch die Flamme zu leiten. Durch dieses letztere Mittel gelang es mir, die Abscheidung starrer Kohle so vollständig zu verhüten, dafs ich bei jeder bisher untersuchten Kohlenwasserstoff-Verbindung Spectra mit hellen Linien und dunklen Räumen erhielt.

Vergleichung der Spectra von Flammen verschiedener kohlenwasserstoffhaltiger Substanzen.

Die von mir untersuchten Kohlenwasserstoff-Verbindungen, welche in der folgenden Tafel aufgezählt sind,

können in zwei Klassen getheilt werden; die eine besteht aus Substanzen, die nur Kohle und Wasserstoff enthalten und C_rH_s zur allgemeinen Formel haben; die andere aus Substanzen, enthaltend Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_rH_sO_t$.

C_rH_s

Leichter Kohlenwasserstoff	$C\ H_2$
Oelbildendes Gas	$C_2\ H_2$
Paraffin	$C_{20}\ H_{20}$
Terpenthinöl	$C_{10}\ H_8$

$C_rH_sO_t$

Methylalkohol	$C_2\ H_4\ O_2$
Alkohol	$C_4\ H_4\ O_2$
Aether	$C_4\ H_5\ O$
Methyläther	$C_2\ H_3\ O$
Glycerin	$C_6\ H_8\ O_6$
Wallrath	$C_{64}\ H_{66}\ O_4$
Kampher	$C_{10}\ H_8\ O$
Wachs	von unbestimmter Zusammensetzung.
Talg	
Steinkohlengas	
Steinkohlen-Naphtha	

Der leichte Kohlenwasserstoff war dargestellt durch Erhitzung von essigsaurem Natron mit Kalihydrat und Aetzkalk, und der Methyläther aus Holzgeist und Schwefelsäure. Die Gase wurden gewöhnlich aus einem Platinbrenner verbrannt, unmittelbar nachdem sie durch ein mit Aetzkalk-Stückchen gefülltes Rohr gegangen waren. Das Glycerin, eine schwer zu verbrennende Substanz, wurde in einer Platinkapsel erhitzt. Paraffin, Kampher und Wallrath, welche farblos, krystallinisch und anscheinend rein waren, wurden ähnlichermaafsen behandelt, um den S. 314 angeführten Schlufs zu verstärken, dafs die in den Spectren beobachteten Linien sämmtlich von der Verbrennung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen herstammen und nicht

von der Gegenwart fremder Substanzen. Alkohol, Aether und andere Flüssigkeiten wurden aus kleinen Glasflaschen verbrannt und eine Glasröhre mit einem Baumwollen-Docht diente als Brenner.

Das Spectrum der Bunsen'schen Lampe nahm ich als normales und verglich damit das Spectrum jeder der übrigen Flammen, indem ich sie gleichzeitig beobachtete und das Licht beider Flammen durch einen und denselben schmalen Schlitz gehen liefs.

Das Resultat dieser Vergleichung war: dafs in allen den Spectren, erzeugt durch Substanzen von der Form C_rH_s oder der Form $C_rH_sO_t$, die hellen Linien identisch sind. In einigen Fällen zwar sind gewisse sehr schwache Linien, die im Spectrum der Bunsen'schen Lampe vorkommen, nicht sichtbar. Die Helligkeit der Linien variirt mit dem Verhältnifs der Kohle zum Wasserstoff in der verbrennenden Substanz und ist am gröfsten, wo die meiste Kohle vorhanden ist. In den Spectren des leichten Kohlenwasserstoffs, des Holzgeistes und des Glycerins, — Substanzen, welche verhältnifsmäfsig wenig Kohle enthalten, — sind gewisse der schwächeren Linien des Bunsen'schen Spectrums nicht sichtbar; allein alle, die gesehen werden, sind identisch mit den Linien der Steinkohlengas-Flamme. Ich zweifle nicht, dafs die schwächeren Linien wirklich vorhanden waren, und sie nur wegen ihrer schwachen Helligkeit unsichtbar blieben; diefs wird noch wahrscheinlicher durch die Thatsache, dafs in jedem Spectrum die Anzahl der sichtbaren Linien mit der Helligkeit des Lichtes variirt. So verschwinden im Sonnenspectrum oder in dem der Bunsen'schen Lampe die schwächeren Linien, wenn die Intensität des Lichtes vermindert wird.

Die absolute Identität, welche diesemnach zwischen den Spectren unähnlicher Kohlenwasserstoff-Verbindungen existirt, ist eine nicht wenig merkwürdige; denn sie beweist 1) dafs die Lage der Linien im Spectrum nicht variirt mit dem Verhältnifs von Kohle und Wasserstoff in dem verbrennenden Körper, wie hervorgeht, wenn man die Spectra

des Lichts vom leichten Kohlenwasserstoffgas CH_2, ölbildendem Gase C_2H_2 und Terpenthinöl $C_{10}H_8$ vergleicht; 2) dafs die Gegenwart des Sauerstoffs den Charakter der Spectren nicht ändert, da Aether, C_4H_5O und Holzgeist, $C_2H_4O_2$ Spectra geben, die identisch sind mit denen von Paraffin $C_{20}H_{20}$ und Terpenthinöl $C_{10}H_8$.

In gewissen Fällen wenigstens afficirt die Beimengung anderer Substanzen zu den Kohlenwasserstoffverbindungen die Linien des Spectrums nicht. So habe ich gefunden, dafs ein Gemisch von Alkohol und Chloroform mit einer Flamme brennt, die eine sehr leuchtende grüne Hülle hat, — ein charakteristisches Kennzeichen der Anwesenheit des Chlors, — und in deren Spectrum sind keine Linien sichtbar. Facht man indefs die Flamme mit dem Löthrohr an, so nimmt das Licht der Hülle ab, und die gewöhnlichen Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums werden sichtbar.

Vergleich des Kohlenwasserstoffspectrum mit dem Sonnenspectrum.

Nachdem ich ermittelt, dafs wahrscheinlich alle Substanzen von der Form C_rH_s und $C_rH_sO_t$ beim Verbrennen absolut identische Spectra erzeugen, war ich begierig, ihre Spectra zu vergleichen mit dem der Sonne.

Zu dem Ende versuchte ich zuvörderst das Spectrum der Sonne und das der Bunsen'schen Lampe gleichzeitig zu beobachten, allein die verhältnifsmäfsige Schwäche des letztern machte diese Vergleichungsart aufserordentlich schwierig. Ich beschlofs daher die Ablenkungs-Minima der hauptsächlichen Linien beider Spectra getrennt zu messen; die Zwischenräume der benachbarten kleineren Linien des Sonnenspectrums wurden mittelst eines Mikrometers bestimmt.

Die angewandten Instrumente waren ein Theodolit von Adie und ein sehr schönes Flintglas-Prisma von Secretan in Paris, welches Flächen von vier Quadratzoll Gröfse darbietet und die feinsten Linien der Fraunhofer'schen Abbildung des Sonnenspectrums mit grofser Deutlichkeit

zeigt. Den Gebrauch dieser Instrumente verdanke ich Hrn. John Adie und dem Prof. Forbes.

Nachdem das Prisma in die Stellung der Minimum-Ablenkung gebracht worden, wurden die weiterhin angegebenen Brechungs-Indices berechnet nach der Formel:

$$\mu = \frac{\sin \frac{1}{2}(J + A)}{\sin \frac{1}{2} J}$$

wo J der Winkel des Prismas und A die Ablenkung des durchgehenden Lichts.

Ich habe die fünf hellsten Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums durch die Buchstaben $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \zeta$ bezeichnet, und die schwächeren Linien in ihrer Begleitung durch β_1, β_2, γ_1 u. s. w. In den Tafeln bezeichnen A_A, A_γ, μ_A, μ_γ, u. s. w. respective die Minimum-Ablenkung der Strahlen und den Brechungsindex der Linien A und γ des Sonnen- und des Flammenspectrums.

Eine vergleichende Skizze der Spectra der Sonnenlichts und der Kohlenwasserstoffflammen ist in Fig. 6 Taf. I gegeben, wo a die gelbe Doppellinie von Fraunhofer ist. Ich habe es für zweckmäfsig erachtet, diese Linie anzugeben, da sie im gewöhnlichen künstlichen Licht fast immer sichtbar ist, obgleich sie, aus schon angeführten Gründen, wie ich glaube, in den Spectren der Kohlenwasserstoff-Verbindungen nicht vorkommt. Dieser Schlufs wird bestätigt durch die S. 312 angeführten merkwürdigen Erscheinungen, dafs die Natriumsalze der äufseren Hülle der Bunsen'schen Flamme ein so glänzendes gelbes Licht vertheilen, dafs dadurch das verhältnifsmäfsig schwache blaue Licht des inneren Kegels verdeckt und fast ganz unsichtbar gemacht wird; während doch das Licht dieses Theils der Flamme ganz unverändert bleibt. Diese merkwürdige Eigenschaft der Flamme läfst sich leicht erweisen, wenn man einen Platinstreif, mit etwas Salz darauf, in die Flamme bringt, während man das Spectrum durch ein Fernrohr beobachtet. So wie das Salz die Flamme erreicht, kommt die Linie R oder a, welche zuvor aufserordentlich schwach oder gar nicht sichtbar war, mit grofsem Glanz zum Vor-

schein, während die Linien β, γ, δ und ζ ganz unverändert bleiben in Lage, Farbe und Intensität.

Während die Linie a in ihrer Helligkeit äufserst veränderlich ist, sind andrerseits die Linien β, γ, ϱ und ζ vollkommen constant, und da sie in den Kohlenwasserstoff-Spectren niemals fehlen, so hat man allen Grund zu glauben, dafs sie wirklich charakteristisch sind für den verbrennenden Körper. Jenseits a, an der weniger brechbaren Seite, ist eine schwache Spur von rothem Lichte, welche, da sie, wenn das Licht von dem untersten Punkt der Flamme der Bunsen'schen Lampe kommt, so schwach wird, dafs sie fast verschwindet, wahrscheinlich von der äufseren Flamme und nicht von dem inneren Kegel herstammt. Die Linie a ist getrennt von β durch einen äufserst dunklen, fast lichtlosen Raum. Die Linie β ist von schwach gelbgrüner Farbe, aber wohlbegränzt, und begleitet von vier fast aequidistanten Linien β_1, β_2 etc., welche mit zunehmendem Abstand von β an Helligkeit abnehmen. Nach einem andern sehr dunklen Intervall, folgt die ungemein schöne Linie γ, welche aufserordentlich glänzend ist und eine so durchaus bestimmte Brechbarkeit besitzt, dafs sie, wie a, ein vollkommen scharfes Bild von dem das Licht durchlassenden Schlitz giebt. Sie hat eine schwache blau- oder theegrüne Farbe und wird begleitet von einer schwächeren Linie γ_1. Die nächste Linie δ ist der wenigst gebrochene Rand eines breiten Lichtbandes, welches vier feine Linien enthält. Diese Gruppe, welche eine blasse Aschfarbe besitzt, ist getrennt von γ und ζ durch dunkle Intervalle. Die Linie ζ gehört zu einem glänzenden, aber nicht wohl begränzten, schön purpurfarbenen Bande, welches von einer schwächeren Linie ε begleitet wird.

Ich habe die Minimum-Ablenkungen der Linien a, β, γ, δ und ζ, und auch die der Hauptlinien des Sonnenspectrums vollständig beobachtet und in der Reihe I, Taf. II u. III, S. 333 und 334 angegeben. Aus einer Untersuchung dieser Tafeln ergiebt sich, dafs, während mehre Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums in ihrer Lage fast coïncidiren

mit merkwürdigen Linien des Sonnenspectrums, doch in keinem Fall, die Linie *a* ausgenommen, eine genaue Coïncidenz stattfindet. Die Beobachtungen scheinen daher eher zu beweisen, dafs die *hellen* Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums zusammenfallen nicht mit den *dunklen Linien*, sondern mit den *hellen Räumen* des Sonnenspectrums.

Nachschrift, hinzugefügt seit der Lesung des Aufsatzes.

Aus der wohlbekannten, von Fraunhofer entdeckten Coïncidenz der Linie *R* im Lampenspectrum mit *D* im Sonnenspectrum, vereint mit ähnlichen, seitdem beobachteten Erscheinungen, könnte als allgemeines Gesetz der Flammenspectra geschlossen werden, dafs ihre hellen Linien immer zusammenfallen mit dunklen des Sonnenspectrums.

Das Resultat der bevorstehenden Untersuchung ist offenbar einem solchen Schlusse ungünstig. Beim Veröffentlichen von Beobachtungen, die einen Gegenstand von so vielem Interesse und solcher Wichtigkeit betreffen, war ich bemüht, wo möglich keinen Zweifel an der Richtigkeit derselben zu hinterlassen. Seit der Lesung jenes Aufsatzes habe ich eine ausgedehntere Reihe von Versuchen angestellt und dabei die Lage aller hellen Linien, die ich im Kohlenwasserstoff-Spectrum entdecken konnte, mit mehr oder weniger Genauigkeit bestimmt. Es schien mir wünschenswerth, diese Versuche, nebst einem Abrifs der Beobachtungsmethode, dem vorstehenden Aufsatz anzuhängen.

Beobachtungsmethode.

Der zum Messen der Ablenkung der gebrochenen Strahlen benutzte Theodolit *A* (Fig. 7 Taf. I) hat einen Limbus von 7,5 Zoll Durchmesser, mit zwei 10″ ablesenden Nonien und einem Fernrohr *B* von 1,6 Zoll Apertur und einem Paralleldraht-Mikrometer. Die Platte, welche das Prisma *P* trug, war, um dessen Seiten senkrecht gegen den getheilten Kreis zu stellen, mit Schrauben versehen und über dem Mittelpunkt des Theodolits angebracht, und, um eine Pa-

rallelaxe zu vermeiden, wählte ich als zu beobachtenden Gegenstand einen äufserst schmalen Schlitz, der im Brennpunkt des Objectivs eines 30zölligen Fernrohrs CL, das somit als Collimator diente [1]), befindlich war. Das Fernrohr ruhte in Y's auf einem soliden gufseisernen Stativ, welches auch den Theodoliten trug, so dafs der Collimator eine sehr unveränderliche Lage gegen den Theodoliten bewahrte, wenn auch der Fufsboden des Beobachtungszimmers sich verzog. Der Nullpunkt des Kreises erwies sich ungemein constant. Vor der Collimatorlinse wurde ein Diaphragma mit einem verticalen Schlitz aufgestellt, so dafs die Apertur in der Refractionsebene auf 0,4 Zoll begränzt war und somit nur ein fast centrales Strahlenbündel auf das Prisma fallen konnte. Jeder Fehler, welcher entweder aus einer unvollkommnen Einstellung des Collimators auf den Brennpunkt oder aus einem mangelhaften Aplanatismus seiner Linse entstehen mochte, war hierdurch möglichst verhütet.

Während das Prisma stets auf die Lage der Minimum-Ablenkung eingestellt war, wurden die Ablenkungen der Strahlen erst rechts, dann links beobachtet, so dafs der Unterschied der Ablesungen der Nonien in den beiden Lagen des Prismas das Doppelte der Minimum-Ablenkung der gebrochenen Strahlen angab.

Der Winkel des Prismas wurde ermittelt, indem man es erst mit seiner Kante gegen das Objectiv des Fernrohrs stellte, wie Fig. 8 Taf. I zeigt, wo ABC das Prisma und T das Fernrohr ist. Die das Prisma tragende Platte war fest mit dem Fernrohr verbunden, so dafs, wenn letzteres bewegt wurde, ersteres sich mitbewegte, und, wenn es ungestört blieb, die Neigung seiner Flächen AB und AC gegen die Collimationslinie des Fernrohrs auch ungeändert blieb. Dann wurde das Fernrohr gewendet bis das Bild des beleuchteten Collimator-Schlitzes, gesehen durch Reflexion successiv in den beiden Flächen des Prismas, zur Coïnci-

1) Ich habe diese Beobachtungsweise beschrieben in meinem Aufsatz über die ordentliche Brechung des Kalkspaths, *Edinb. Transact. Vol. XVI.*

denz mit den Fäden des Fernrohrs gebracht war; bei jeder Coïncidenz wurden die Nonien abgelassen. Der Unterschied der Ablesungen gab den doppelten Winkel des Prismas. Denn, wenn *DGJ* und *FHK* die Bahn der reflectirten Strahlen vorstellen, müssen, da das Fernrohr auf den Brennpunkt eingestellt worden, *GJ* und *HK* parallel seyn. Da nun *DE* und *EF* während der Beobachtung successive in einer und derselben Richtung, nämlich in der der parallel zum Collimator ausfahrenden Strahlen, liegen, so folgt, dafs das Fernrohr um den Winkel *DEF* gedreht worden seyn mufs. Der Unterschied der Ablesungen ist folglich *DEF* oder zwei Mal *BAC*.

Um die Einstellung des Collimators auf den Brennpunkt zu prüfen, habe ich zwei Beobachtungsreihen über den Winkel des Prismas angestellt, die in Taf. I angegeben sind. Die Reihe I ist mittelst des Collimators ausgeführt, die Reihe II mittelst eines bestimmten Punkts am Thurm der 2240 Fufs entfernten St. Stephanskirche, wobei die Parallaxe, herrührend von einem Unterschiede in der Richtung der auf die beiden Flächen des Prismas fallenden Strahlen, keinen über 4″ gehenden Fehler in dem gemessenen Winkel verursachen konnte.

Diese Resultate zeigen durch ihre volle Uebereinstimmung, dafs jeglicher Mangel an Parallelismus bei den zum Collimator ausfahrenden Strahlen, der aus einer unvollkommnen Einstellung auf den Brennpunkt entsprungen wäre, nicht merklich auf die Beobachtungen der absoluten Ablenkung der gebrochenen Strahlen hatte einwirken können. Ich mufs auch bemerken, dafs da der Apparat, während der Beobachtung des Kohlenwasserstoff- und des Sonnenspectrums, ungeändert blieb, ein Mangel an Parallelismus bei den auf das Prisma einfallenden Strahlen, er mochte zufällig aus unvollkommner Einstellung des Collimators oder nothwendig aus unvermeidlichem Mangel an vollkommnem Achromatismus seiner Linse entspringen (denn jede dieser Ursachen könnte die scheinbare Richtung des beobachteten Gegenstandes abändern, wenn der auf das Prisma fallende

Strahlenbündel nicht genau central wäre) die bei beiden Spectren beobachteten Ablenkungen gleichmäfsig afficirt haben würde. Die Genauigkeit der Beobachtungen, als bloſse Vergleiche der relativen Lagen der Linien beider Spectra in der Brechbarkeitsscale, würde demnach ganz ungefährdet bleiben.

Ich habe jedoch durch wirkliche Versuche ermittelt, daſs die Beobachtungen der *absoluten* Ablenkung nicht merklich durch einen Mangel an Achromatismus der Linse des Collimators haben afficirt werden können. Nachdem ich die Fäden des Fernrohrs genau mit dem Bilde des Collimatorschlitzes in Coïncidenz gebracht hatte, beleuchtete ich den Schlitz abwechselnd mit den äuſsersten rothen und den äuſsersten violetten Strahlen des durch ein Flintglas-Prisma gebildeten Sonnenspectrums. Ich fand, daſs das Bild des Schlitzes seine scheinbare Lage dadurch nicht im Mindesten wahrnehmbar veränderte, so daſs, während die Beleuchtung vom Roth zum Violetten überging, die Fäden fortdauernd den Schlitz mit vollkommner Genauigkeit halbirten.

Da das Spectrum der Bunsen'schen Lampe so schwach ist, daſs die Fäden des Fernrohrs auf allen Linien, auſser den hellsten, unsichtbar sind, so war es nöthig sie zu beleuchten; allein bald fand ich, daſs Beobachtungen mit einem beleuchteten Felde, wegen der geringen Helligkeit des Spectrums, beinahe unausführbar sind, und daher war ich genöthigt mit beleuchteten Fäden auf einem dunklen Felde zu beobachten. Die Vorrichtung zur Beleuchtung der Fäden, welche ich ersann, ist so einfach und erwies sich so erfolgreich, daſs ich wage sie zu beschreiben, in der Hoffnung, sie werde auch bei ähnlichen Untersuchungen nützlich befunden werden. In die Seite der Röhre, in welcher sich das Ocularstück verschiebt, an einem Punkt zwischen der Feld-Linse (*field lens*) des Ocularstücks und den Fäden *m*, wurde ein Loch *a* eingebohrt (siehe Fig. 9 Taf. I) und darauf eine Lampe *L*, versehen mit einer Sammel-Linse *c* und einem konischen Rohr mit kleiner Oeffnung *e*, durch welche allein Licht hindurch gelassen wurde,

mit dem Fernrohr verknüpft, so dafs das aus dem konischen Rohr tretende und in das Loch des Ocular-Rohrs eindringende Licht *rr* die Axe des Fernrohrs unter einem Winkel von etwa 70° schneiden und die Fäden *w* auf der dem Auge zugewandten Seite beleuchten mufste, während der Rest des Feldes vollkommen dunkel blieb. Durch geringe Verschiebung der Lampe konnte die Beleuchtung der Fäden bis zur äufsersten Feinheit ajustirt und der Helligkeit der zu untersuchenden Portion des Spectrums angepafst werden.

Ungeachtet die Beleuchtung der Fäden aufs sorgfältigste ajustirt wurde, fand ich doch die Beobachtung der schwächeren Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums äufserst schwierig. Die Helligkeit der Linien im Spectrum der Bunsen'schen Lampe, wird indefs beträchtlich verstärkt, wenn man die Flamme mittelst des Löthrohrs anfacht; ich fand es nützlich drei Flammen (*jets*) hintereinander anzuwenden, so dafs das vereinte Licht von drei Löthrohr-Kegeln auf das Prisma fiel. Dieser Apparat, welcher zum Nachweise der schwächeren Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums nützlich ist, läfst sich leicht construiren, wenn man aus einer etwa 0,2 Zoll weiten Glasröhre drei Löthrohr-Spitzen bildet, diese neben einander in einem durchbohrten Kork steckt und den Kork wiederum in ein kurzes Stück einer weiteren Röhre, deren anderes Ende verschlossen ist durch einen zweiten Kork, verbunden mit einem biegsamen Rohr, welches den Luftstrom eines feststehenden Löthrohrs (*table blowpipe*) herbeiführt.

Durch gleichzeitige Beobachtungen habe ich auch das Spectrum der durch einen Sauerstoffstrom angefachten Bunsen'schen Lampenflamme verglichen mit dem, welches durch das dreifache Luft-Löthrohr erhalten wird. Die Linien waren in beiden Spectren fast gleich hell, und weder in Anzahl, noch in Lage verschieden.

Zu den Beobachtungen der Reihe I, Taf. II und III gebrauchte ich ein Ocularstück, das 11 Mal vergröfserte; später vertauschte ich es gegen eins von 21maliger Vergrö-

ſserungskraft und mit diesem wurde die Reihe II angestellt.

Vergleichung des Kohlenwasserstoffs- und des Sonnenspectrums.

Da die zweite Beobachtungsreihe mit einer stärkeren Vergröſserungskraft und, in mancher Beziehung, unter günstigeren Umständen als die erste angestellt wurde, so muſs sie als die zuverlässigere betrachtet werden. Indeſs stimmen die Resultate beider so gut überein, daſs jede weitere Genauigkeit, die etwa erlangt worden wäre, wenn man die wahrscheinlichen Fehler beider Reihen und das wahrscheinlichste Resultat ihrer Combination ermittelt hätte, schwerlich die Mühe der nöthigen Rechnung belohnt haben würde. Ich habe es daher für hinreichend erachtet, allen Beobachtungen ein gleiches Gewicht zu geben und aus der Gesammtheit derselben das arithmetische Mittel zu ziehen. Da die mittleren Resultate beider Reihen und die Anzahl der Beobachtungen in jeder für sich in den Tafeln angegeben sind, so ist der Leser im Stande, sich über die wahrscheinliche Genauigkeit der aus der Combination beider Reihen hervorgehenden End-Bestimmungen ein Urtheil zu bilden. Fig. 6 Taf. I ist eine graphische Construction der Beobachtungen in den Tabellen II und III; die Linien wurden vom Kupferstecher gezogen durch Punkte, die ich nach dem Maaſsstabe von einem Zoll auf 2200″ auf der Platte angedeutet hatte. Ich habe ermittelt, daſs die Fehler in der Lage dieser Linien nur in einem Fall 0,01 Zoll (entsprechend 22″) und im Allgemeinen viel weniger betragen [1]); so daſs die Spectra in der Figur mit leidlicher Treue wiedergegeben sind.

Auſser den Beobachtungen des Kohlenwasserstoffs- und des Sonnenspectrums in Tabelle II, wo die Ablenkung jeder Linie beider Spectra für sich durch den Theodolit oder das Mikrometer bestimmt wurde, habe ich auch gleich-

1) Natürlich gilt das nur von dem Original, das übrigens in Fig. 6 Taf. I sorgfältig copirt worden ist, nur etwas weniger breit. (P.)

zeitige Beobachtungen über die Spectra des Sonnenlichts und des ölbildenden Gases angestellt. Das Gas wurde durch Erhitzung von Alkohol und Schwefelsäure dargestellt und durch Waschflaschen, die Aetzkali und Schwefelsäure enthielten, zu einem Gasbehälter geleitet, aus welchem es durch ein mit Aetzkalkstückchen gefülltes Rohr zu einer Platinspitze ging, an welcher es verbrannt wurde.

Die Linien im Spectrum des ölbildenden Gases sind sehr deutlich, und ohne Hülfe des Löthrohrs gut sichtbar; allein wie die Linien der übrigen Kohlenwasserstoff-Spectra sind sie nicht hell genug, um bei Projection auf das Sonnenspectrum gesehen zu werden, sobald man letzteres nicht so geschwächt hat, dafs seine Linien verschwinden. Es gelang jedoch die Spectra gleichzeitig zu beobachten, als ich Sonnenlicht, welches auf die eine Hälfte eines schmalen Schlitzes fiel, auffing und den ganzen Schlitz mit der Flamme des ölbildenden Gases beleuchtete. Das Gasspectrum erschien dann dicht über dem der Sonne und die *helleren* Linien in ihm waren gut sichtbar, besonders wenn die Flamme durch das Löthrohr angefacht wurde. Die in Tabelle V gegebenen Intervalle der Linien des Gasspectrums und der nächsten Linien des Sonnenspectrums wurden mit dem Mikrometer gemessen bei einer Vergröfserung von 21; die Beobachtungen der helleren Linien β, γ und δ stimmen mit denen der Tabelle III wohl überein.

Die Linie α war im Spectrum des ölbildenden Gases selten sichtbar; sie erschien nur momentan, was die schon geäufserte Meinung bestätigt, dafs sie nicht eigentlich den Kohlenwasserstoff-Spectris angehört. Zu den für diese Meinung schon angeführten Gründen, will ich hier noch hinzufügen, dafs ich sie in den Flammen des Kohlenoxyds und des leichten Kohlenwasserstoffs beständig nicht vorfand [1]). Die stete Unsichtbarkeit einer so glänzenden Linie

1) Ich habe gefunden, dafs die erhitzte Luftsäule, welche von der Flamme einer Weingeistlampe mit gesalzenem Dochte aufsteigt, die äufsere Hülle der Flamme der Bunsen'schen Lampe am kräftigsten gelb färbt. Diese Wirkung ist anscheinend beschränkt auf den äufseren oder oxydirenden

des Spectrums, verbunden mit ihrem fast instantanen Erscheinen bei langen Zwischenzeiten — denn sie erschien manchmal auf einen Augenblick — bewies zur Genüge, dafs sie nur von fremder, zufällig in die Flamme gerathener Substanz herstammte.

Aus einer Untersuchung entweder der Tabelle IV oder der Figur 6 Taf. I geht hervor, dafs gewisse Linien im Kohlenwasserstoff-Spectrum beinahe dieselbe Stelle in der Brechbarkeitsscale einnehmen wie die dunklen Linien im Sonnenspectrum. Es sind die Linien α, γ, δ_3 und ζ, welche mehr oder weniger genau mit den Linien D, b_2, F_1 und G zusammenfallen. Die erste dieser Coïncidenzen ist längst bekannt, schon von Fraunhofer entdeckt [1]); und ähnliche merkwürdige Relationen giebt es, wie seitdem Sir David Brewster entdeckte [2]), zwischen gewissen Linien des durch »flammenden Salpeter« hervorgebrachten Spectrums und den entsprechenden Linien des Sonnenspectrums.

Aus diesen sonderbaren, in so vielen verschiedenen Fällen vorkommenden Coïncidenzen, könnte man die Folgerung ziehen, dafs *alle* hellen Linien der Flammenspectra zusammenfallen mit dunklen Linien des Sonnenspectrums: und die aufserordentliche Nähe der Linien γ und b_2, δ_3 und F, ζ und G (siehe Tabelle IV) könnte auf den ersten Blick einen solchen Schlufs zu bestätigen scheinen. Denn man könnte sagen, dafs so nahe Uebereinstimmungen in den beobachteten Ablenkungen auf eine absolute Identität hindeuteten, da die kleinen Unterschiede blofsen Beobach-

Theil der Flamme, wo kein Ueberschufs von Wasserstoff ist, um das Chlornatrium zu zersetzen. Der Versuch ist interessant, da er zu beweisen scheint, dafs das gelbe Licht durch ein blofses *Glühen*, ohne wirkliche *Verbrennung* von Natrium, hervorgebracht werden kann.

1) Schuhmacher's Astronomische Abhandlungen 1823, S. 29. Siehe auch Brewster's *Edinb. Journal of Science*, *Vol. VIII*, *p.* 7. — Neuerlich hat Hr. Foucault diese Resultate bestätigt durch die gelbe Doppellinie, die im Spectrum des Volta'schen Bogens zwischen Holzkohlen-Elektrodeu sichtbar ist. Siehe auch De la Rive's *Traité de l'électr. T. II. p.* 322.

2) *Report of British Association*, 1842, *p.* 15.

tungsfehlern zugeschrieben werden könnten. Man wird indefs sehen, dafs die beobachteten Ablenkungen der Linien b_2 und γ um nicht weniger als 40″ verschieden sind, was ganz jenseits der Summe der wahrscheinlichen Fehlergränzen bei der Beobachtung dieser Linien liegt, da ich dieselbe nur zu etwa 5″ gefunden habe, die Coïncidenz derselben beweist sich hiernach als sehr unwahrscheinlich.

Allein jeder übrigbleibende Zweifel hieran wird vollständig entfernt durch die in Tabelle V gegebenen gleichzeitigen Beobachtungen der Spectra des Sonnenlichts und des ölbildenden Gases, wo die mikrometrische Messung des Zwischenraums der Linien b und γ nur 11″ abweicht von der durch die Theodolit-Beobachtungen erhaltenen. In der That wurde, bei gleichzeitiger Anschauung der Spectra, *gesehen*, dafs die helle Linie γ zusammenfiel, nicht mit der dunklen Linie b_2, sondern mit dem hellen Raum unmittelbar dahinter. Schliefsen wir die Linie a aus, welche ich, aus schon hinreichend angegeben Gründen, als nicht zum Kohlenwasserstoff-Spectrum gehörig betrachte, so findet sich keine der übrigen zwölf Linien, die ich in diesem Spectrum beobachtet habe, nahe bei einer deutlichen dunklen Linie des Sonnenspectrums, mit Ausnahme der Linien γ, δ_3 und ζ, welche nahe an b_2, F_1 und G fallen. Von diesen nun, wie aufser Zweifel gesetzt wurde, coïncidirt γ nicht mit b_2, sondern mit einem hellen Raum in deren Nähe; und aus den gleichzeitigen Beobachtungen der Spectra des Sonnenlichts und des ölbildenden Gases, so wie aus den Resultaten der Theodolit-Beobachtungen, glaube ich, dafs auch die übrigen *hellen* Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums coïncidiren nicht mit *dunklen Linien*, sondern mit *hellen Räumen* des Sonnenspectrums.

Zufolge der oben genannten Thatsache, dafs die Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums Orte einnehmen, wo im Sonnenspectrum keine deutlichen dunklen Linien vorkommen, scheint ein directer Vergleich der Spectra durch gleichzeitiges Beobachten fast unmöglich zu seyn; denn sollen die schwächeren Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums sicht-

bar werden, mufs man das Sonnenspectrum so schwächen, dafs die feineren Linien desselben verschwinden. Andrerseits würde, wenn man einen vollständigen Vergleich der beiden Spectra durch wirkliche Messung mit dem Theodolit unternehmen wollte, die Bestimmung der feinsten Linien des Sonnenspectrums eine furchtbare Arbeit darbieten. Denn erwägt man, dafs Fraunhofer auf seiner Zeichnung des Sonnenspectrums 350 Linien angegeben hat, während Sir David Brewster mittelst sehr vortrefflicher optischer Hülfsmittel beobachtet hat, dafs das Sonnenspectrum »getheilt ist in mehr als 2000 sichtbare und leicht erkennbare Portionen, die durch mehr oder weniger markirte Linien von einander getrennt sind«[1]), so folgt, wenn wir 5° für die Winkel-Dispersion der äufsersten Strahlen des Spectrums annehmen, dafs der Zwischenraum zwischen den von ihm beobachteten Linien durchschnittlich nur 9″ beträgt. Es würden daher äufserst feine Theodolit-Messungen erforderlich seyn, um zu entscheiden, ob irgend eine helle Linie des Flammenspectrums zusammenfalle oder nicht mit einer oder der andern von den zahllosen feinen Linien des Sonnenspectrums; und selbst wo eine Coïncidenz ermittelt wäre, könnte sie leicht einem Zufall zuzuschreiben seyn, gerade wie ein Doppelstern blofs optisch doppelt seyn könnte und es nicht nothwendig physisch zu seyn brauchte.

In Fällen jedoch, wo eine merkwürdige analoge Configuration zweier Liniengruppen, neben einer genauen Coïncidenz, vorhanden ist, wie zwischen den Doppellinien a und D; und noch specieller, wo wir das auffallende Phänomen der optischen Superposition von Spectral-Linien wirklich sehen, da wird der Eindruck eines physischen Connexes zwischen zwei Gruppen unwiderstehlich.

Die Coïncidenz von γ, der glänzendsten Linie des Kohlenwasserstoff-Spectrums, mit dem hellen Raum dicht hinter b_2 — der stärkst gebrochenen Linie einer Gruppe, welche, mögen wir die sonderbare Configuration oder die Stärke der sie zusammensetzenden Linien betrachten, viel-

1) *Edinb. Transact. Vol. XII, p.* 528.

leicht die merkwürdigste des Sonnenspectrums ist, — ist eine Erscheinung, welche Beachtung verdient, da auch sie wahrscheinlich auf irgend eine physische Relation hindeutet.

Zum Schlufs will ich bemerken, dafs das Kohlenwasserstoff-Spectrum wegen der Leichtigkeit, mit der man es mittelst der Bunsen'schen Lampe erhält, und wegen des bestimmten und leicht identificirbaren Charakters seiner Linien, durch diese Linien nützlich seyn kann bei optischen Untersuchungen, wo, aus irgend einer Ursache, kein Sonnenlicht angewandt werden kann. Aus Tabelle IV wird man nämlich ersehen, dafs, für die meisten practischen Zwecke, die Linien α, γ, δ_3 und ζ als identisch betrachtet werden können mit D, b_2, F_1 und G des Sonnenspectrums; ein Fehler im Brechungsindex berechnet in dieser Annahme afficirt nur die vierte oder fünfte Decimalstelle.

Tabelle I. Beobachtungen des Winkels am Prisma.

Reihe I.		Reihe II.		Gesammtzahl der Beobachtungen.	Mittel aus allen Beobachtungen.
Anzahl der Beobachtungen.	Mittel aus d. Beobachtungen.	Anzahl der Beobachtungen.	Mittel aus d. Beobachtungen.		
5	60° 0' 15"	3	60° 0' 18"	8	60° 0' 16"

Tabelle II. Beobachtungen des Sonnenspectrums.

Linien des Spectrums.	Reihe I.		Reihe II.		Unterschied der Mittel I und II.	Minimum-Ablenkung.	
	Anzahl der Beobachtungen.	Mittel I.	Anzahl der Beobachtungen.	Mittel II.		Gesammtzahl der Beobachtungen.	Mittel aller Beobachtungen.
A	3	47° 20′ 27″	3	47° 20′ 21″	0′ 6″	6	47° 20′ 24″
α	2	47 29 54	4	47 30 2	0 8	6	47 29 59
B	2	47 39 52	3	47 39 51	0 1	5	47 39 51
C	2	47 50 22	3	47 50 10	0 12	5	47 50 12
C_1 *)			1	48 0 50		1	48 0 50
D	2	48 18 15	4	48 18 12	0 3	6	48 18 13
E	2	48 55 24	4	48 55 26	0 2	6	48 55 25
b **)	4	49 1 45	5	49 1 44	0 1	9	49 1 45
b_1	2	49 2 37	1	49 2 35	0 2	3	49 2 36
b_2	2	49 2 55	3	49 2 56	0 1	5	49 2 55
F	2	49 29 9	3	49 29 19	0 10	5	49 29 15
F_1 *)			4	49 49 2		4	49 49 2
G	2	50 35 2	3	50 35 5	0 3	5	50 35 4
H	1	51 34 50	6	51 34 43	0 7	7	51 34 44

	Reihe I.	Reihe II.
Mitteltemperatur des Prisma	53°,3 F.	64°,2 F.
» der Luft		62 ,5
Mittl. Barometerstand	30″,21	29″,98.

*) Mit C_1 und F_1 sind hier sehr starke Linien bezeichnet, die dicht bei den Fraunhofer'schen Linien C und F liegen.

**) Fraunhofer bezeichnet mit b die beiden stärkst gebrochenen Linien einer merkwürdigen Gruppe, die in seiner Abbildung des Sonnenspectrums durch drei starke Linien dargestellt ist. Ich habe diese Linien nach Ordnung ihrer Brechbarkeit mit b, b_1 und b_2 bezeichnet. — Am 20. Mai etwa 7h 10′ Abends, als die Sonne schon niedrig am Horizont stand, aber frei von Wolken, sah ich, bei 21maliger Vergröſserungskraft, die Linie b_2 sehr fein, aber deutlich doppelt, so daſs also die Gruppe aus *vier* Linien besteht.

Tabelle III. Beobachtungen des Kohlenwasserstoff-Spectrums.

Linien des Spectrums.	Reihe I.		Reihe II.		Unterschied der Mittel I und II.	Minimum-Ablenkung.	
	Anzahl der Beobachtungen.	Mittel I.	Anzahl der Beobachtungen.	Mittel II.		Gesammtzahl der Beobachtungen.	Mittel aller Beobachtungen.
α	5	48° 18′ 14″	2	48° 18′ 13″	0′ 1″	7	48° 18′ 14″
β	3	48 32 9	6	48 32 7	0 2	9	48 32 7
β_1			9	48 35 12		9	48 35 12
β_2			9	48 37 50		9	48 37 50
β_3			9	48 40 10		9	48 40 10
γ	9	49 3 35	4	49 3 31	0 4	13	49 3 34
γ_1			9	49 6 23			
δ	2	49 41 58	6	49 41 58	0 0	8	49 41 58
δ_1			9	49 44 48		9	49 44 8
δ_2			9	49 46 37		9	49 46 37
δ_3			9	49 48 41		9	49 48 41
ε			4	50 27 54		4	50 27 54
ζ	3	50 35 37	6	50 35 28	0 9	9	50 35 33

	Reihe I.	Reihe II.
Mitteltemperatur des Prisma	53° F.	62°,6 F.
» der Luft		60 ,4
Mittl. Barometerstand	30″,02	29″,56.

Tabelle IV. Vergleichung beisammenliegender Linien im Sonnen- und Kohlenwasserstoffspectrum.

	Sonnenspectrum. Ablenkung A.	Sonnenspectrum. Brechungsindex μ.		Kohlenwasserstoffspectrum. Ablenkung A.	Kohlenwasserstoffspectrum. Brechungsindex. μ.				
D	48° 18′ 17″	1,621079	α	48° 18′ 14″	1,621083	$A\alpha - A_D$	0′ 1″	$\mu\alpha - \mu$	0,000004
b_2	49 2 55	1,628659	γ	49 3 34	1,628769	$A\gamma - Ab_2$	0 39	$\mu\gamma - \mu b_2$	0,000110
F_1	49 49 2	1,636407	δ_3	49 48 41	1,636349	$A_{F_1} - A\delta_3$	0 21	$\mu_{F_1} - \mu\delta_3$	0,000058
G	50 35 4	1,644068	ζ	50 35 28	1,644147	$A\zeta - A_G$	0 24	$\mu\zeta - \mu_G$	0,000079

Tabelle V. Beobachtungen am Spectrum des ölbildenden Gases.

Minimum-Ablenkung von Linien des Sonnenspectrums aus Tabelle II.		Zwischenräume von Linien im Sonnen- und Gasspectrum, gemessen mit dem Mikrometer.	Zahl der Beobachtungen.			Minimum-Ablenkungen.
A_D	48° 18′ 13″	$A\beta - A_D$	4	14′ 10″	$A\beta$	48° 32′ 23″
		$A\beta_1 - A_D$	4	17 10	$A\beta_1$	48 35 23
		$A\beta_2 - A_D$	3	19 58	$A\beta_2$	48 38 24
		$A\beta_3 - A_D$	3	22 37	$A\beta_3$	48 40 50
Ab	49 1 45	$A\gamma - Ab$	3	1 38	$A\gamma$	49 3 23
		$A\gamma_1 - Ab$	3	4 33	$A\gamma_1$	49 6 18
A_F	49 29 15	$A\delta - A_F$	3	12 44	$A\delta$	49 41 59
		$A\delta_3 - A_F$	1	20 29	$A\delta_3$	49 49 44

XII. *Ueber die Capillarphänomene;* *von E. Desains.*

(*Compt. rend. T. XLIII, p.* 1077.)

In einer früheren Arbeit berechnete ich das Volum des Meniskus, welcher das Quecksilber in einer Glasröhre begränzt, und verglich die Resultate der Rechnung mit den zahlreichen und genauen Versuchen des Hrn. Danger[1]); darauf maafs ich selbst und berechnete den Pfeil des Meniskus, welcher das Wasser in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser begränzt. In beiden Fällen fand ich die gröfste Uebereinstimmung zwischen der Theorie und der Erfahrung.

Seitdem studirte ich auch andere Capillarphänomene und die Messungen, welche ich machte, stimmten alle mit Laplace's Theorie. Diefs Resultat ist es, welches ich heute der Akademie vorzulegen die Ehre habe.

1. Betreffend das Quecksilber, maafs ich mit dem Sphärometer die Dicke mehrer auf ein Planglas gebrachter Tropfen. Einige dieser Messungen ziehe ich hier aus meiner Abhandlung aus:

Halbmesser der Tropfen	Dicken berechnet	Dicken beobachtet	Unterschiede
$7^{mm},00$	$3^{mm},551$	$3^{mm},569$	$-0^{mm},018$
9 ,00	3 ,620	3 ,652	-0 ,032
11 ,75	3 ,627	3 ,638	-0 ,011
27 ,25	3 ,548	3 ,518	$+0$,030
49 ,50	3 ,511	3 ,492	$+0$,019.

2. Betreffend das Wasser, maafs ich seine Erhebung in zwei äufserst feinen Röhren, deren Halbmesser respective waren

$$r = 0^{mm},201 \text{ und } r = 0^{mm},074.$$

Bei $8^{\circ},5$ C. war die Höhe des Wassers in der ersten $76^{mm},0016$, in der zweiten $206^{mm},969$. Als ich suchte, welche

1) *Compt. rend. XXXIV, p.* 765 (Ann. Bd. 86, S. 491.)

Halbmesser die Röhren nach der Theorie haben müfsten, damit sich das Wasser bis zu diesen Höhen erhebe, fand ich $0^{mm},1995$ und $0^{mm},0733$. Zu dieser Rechnung gebrauchte ich eine Constante $a^2 = 15,11$, hergeleitet aus den Arbeiten Gay-Lussac's und aus Versuchen, die ich mit einer Röhre vom Halbmesser $0^{mm},620$ angestellt hatte. Bei sorgfältiger Untersuchung dieser dünnen Röhren fand ich, dafs sie schwach oval waren. Das Verhältnifs der beiden Axen des elliptischen Querschnitts war bei der kleineren 1,15. Ich suchte, wie man die gewöhnliche, für Röhren von kreisrundem Querschnitt geltende Theorie abändern müsse, und gelangte zur Formel:

$$h + \tfrac{1}{3}r = \frac{a^2}{r} \cdot \frac{0,935922}{\sqrt{m}},$$

worin r das geometrische Mittel aus den beiden Halbaxen, und m das Verhältnifs der kleinsten zur gröfsten ist.

3. Ich maafs die Erhebung des Wassers zwischen parallelen Glasplatten und erhielt $17^{mm},80$ für einen Abstand von $0^{mm},84$ zwischen diesen Platten. Berechnet man nach der Laplace'schen Formel, welchem Abstande diese Höhe entspricht, so findet man $0^{mm},845$. Gay-Lussac erhielt $13^{mm},574$ für den Abstand $1^{mm},069$, und die Rechnung giebt denselben zu $1^{mm},088$ für diese Höhe.

Diese Versuche scheinen mir alle Zweifel zu zerstreuen, welche man gegen die Anwendung der Theorie auf Platten erhoben hat.

4. Ich maafs die Höhe, bis zu welcher sich das Wasser an einer Glasplatte erhebt, und fand $3^{mm},849$. Laplace's Theorie giebt $3^{mm},887$; der Unterschied $0^{mm}038$ fällt in die Gränzen der Beobachtungsfehler.

5. Ich studirte theoretisch das Aufsteigen des Wassers in einem geraden, an beiden Enden offenen Kegel, der am Scheitel den sehr kleinen Winkel 2β machte und mit seiner Grundfläche in die Flüssigkeit tauchte.

Ich bewies, dafs, wenn R, der Radius des Kegelschnitts im Niveau der Flüssigkeit, kleiner als $2a \sin\beta$ ist, die Flüssigkeit bis oben steigt, ohne in der Röhre stehen zu bleiben.

Wenn aber $R > 2a \sin\beta$, so hat die Flüssigkeit in der Röhre zwei Gleichgewichtslagen, eine stabile, die einer geringeren Höhe entspricht, und eine instabile, die einer gröfseren Höhe zukommt. Wenn man durch Aufsaugen die Flüssigkeit zwischen diese beide Lagen bringt, fällt sie und bleibt bei der stabilen Lage stehen; wenn man aber so stark saugt, dafs sie über die instabile Gleichgewichtslage steigt, fällt sie nicht, sondern steigt ohne still zu stehen bis zum Gipfel der Röhre.

6. Um die Erhebung des Wassers in engen Röhren, welche es benäfst, zu berechnen, nimmt Laplace als hinlängliche Annäherung an, dafs die capillare Fläche zusammenfalle mit einer die senkrechten Wände tangirenden Halbkugel. Ein deutscher Physiker, Hr. Hagen [1]), hat den Einfall gehabt, die Halbkugel Laplace's durch ein Halb-Ellipsoïd zu ersetzen. Derselben Idee folgend habe ich für die Höhe des Wassers die Formel gefunden:

$$h = \frac{a^2}{r\left(1 + \frac{r^2}{3a^2}\right)}$$

während die Laplace'sche Formel ist:

$$h = \frac{a^2}{r} - \tfrac{1}{3} r.$$

Durch Vergleichung dieser Formeln mit meinen Versuchen finde ich, dafs die neue Annäherung noch ziemlich genau auf Röhren von 9 Millimetern Durchmesser pafst, während die alte nicht auf Durchmesser über 2 Millimeter angewandt werden darf. In der folgenden Tafel habe ich die Elemente dieser Vergleichung zusammengestellt:

Halbmesser	Beobachtete Höhe	Berechnete Annäherung Kreis	Ellipse	Temperatur
0mm,620	24mm,140	24mm,164	24mm,166	8°,5 C.
2 ,627	4 ,998	4 ,876	4 ,892	
4 ,639	2 ,161	1 ,711	2 ,209	

Nicht alle diese Versuche wurden bei 8°,5 angestellt. Um sie auf diese Temperatur zurückzuführen, maafs ich in

1) Abhandlungen der Berliner Akademie, Jahrg. 1845.

der Röhre von $r = 0^{mm},620$ die Höhe bei 0° und bei 20°; ich fand $24^{mm},48$ und $23^{mm},68$, woraus die Senkung für jeden Grad $C^{0} = 0^{mm},04$. Für die anderen Röhren nahm ich die Senkung für einen Grad proportional der gemessenen Höhe an.

Immer annehmend, die Capillarcurve falle mit einer halben Ellipse zusammen, berechnete ich den Pfeil des Meniskus:

$$a = \frac{r}{1 + \frac{r^2}{3a^2}}$$

In der Annäherung von Laplace würde seyn $a = r$. Auch diese Formeln habe ich mit meinen Versuchen verglichen:

	Pfeile.	Berechnete Annäherung.	
Halbmesser	Beobachtet	Kreis	Ellipse
$0^{mm},620$	$0^{mm},589$	$0^{mm},620$	$0^{mm},617$
2 ,627	2 ,218	2 ,627	2 ,280
4 ,639	3 ,024	4 ,639	3 ,145

Man sieht, dafs auch hier die neue Annäherung vorzüglicher als die alte ist, dafs man sie jedoch nur auf Durchmesser unter 5 Millimeter anwenden darf.

Bekanntlich sind Laplace, der die Flüssigkeit als homogen ansieht, und Poisson, der sie dicht an der Oberfläche rasche Dichtigkeitsänderungen erleiden läfst, dennoch zu derselben Gleichung für die Capillarfläche gelangt. Blofs die Constante würde verschieden seyn, wenn man sie, statt erfahrungsmäfsig zu messen, *a priori* berechnen könnte. Ich habe mich bemüht zu zeigen, dafs man, um somit dieselbe Gleichung zu finden, in der Hypothese von Poisson implicite zweierlei voraussetzen müfste: 1) dafs die Dichtigkeitsveränderung mit der Tiefe unter der Oberfläche längs allen Normalen nach demselben Gesetze geschehe, 2) dafs längs der Oberfläche selbst die Dichtigkeit überall dieselbe sey. Wenn diese beiden Bedingungen nicht erfüllt wären, würden die beiden Hypothesen nicht mehr zu einer und derselben Gleichung führen.

8. Um zu wissen, ob das äufsere Gas einen merklichen Einflufs auf die Capillarphänomene ausübe, maafs ich in einer selben Röhre den Pfeil des Meniskus, welcher das Wasser begränzte, als es von Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure berührt ward. Ich fand $3^{mm},77$; $3^{mm},82$; $3^{mm},75$. Da die beiden letzten Zahlen wenig von der ersten abweichen, mufs man annehmen, dafs der Einflufs der verschiedenen Gase fast gleich oder, noch wahrscheinlicher, bei allen zu vernachlässigen ist.

Diese Bemerkung erlaubt die Tafel, die ich in meiner ersten Abhandlung berechnet habe, um den Meniskus eines in einer Röhre über Wasser gemessenen Luftvolums zu berücksichtigen, auf andere Gase anzuwenden.

XIII. *Ueber Trennung der Tantalsäure von den Säuren aus den Columbiten; von F. Oesten.*

Vor einiger Zeit suchte Hermann zu zeigen, dafs in den Columbiten von Bodenmais in Baiern Tantalsäure enthalten sey [1]), welche er von der Säure der Columbite auf die Weise zu trennen suchte, dafs er die erhaltenen Säuren mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali schmelzte, die geschmolzene Masse mit Wasser auswusch; das Ausgewaschene bei 15° trocknete, mit Natronlauge längere Zeit digerirte und die Säuren, nachdem die Flüssigkeit abgegofsen war, mit heifsem Wasser behandelte. Die Tantalsäure blieb dann ungelöst, während die Columbitsäure gelöst wurde.

Bei Wiederholung dieses Versuches konnte ich nicht dieselben Resultate wie Herr Hermann erhalten. Die Säure aus den Columbiten von Bodenmais verhielt sich wie die aus den Columbiten von Amerika, und bei der Be-

1) Journal für pract. Chemie, Bd. 68, S. 65.

handlung mit Natronhydrat lösten sich beide vollständig in Wasser auf[1]).

Um nun indessen zu sehen, ob sich nach der Methode von Hermann wirklich die Tantalsäure von der Säure aus den Columbiten trennen liefse, behandelte ich reine Tantalsäure, welche aus Tantaliten von Finnland dargestellt worden war, auf die von Hermann angegebene Weise. Die Säure wurde mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, vollständig ausgewaschen und bei 15° getrocknet. Von dieser Säure, welche aufser Tantalsäure noch Schwefelsäure und Wasser enthielt, wurden 4 Grm. mit 8 Grm. trocknem Natronhydrat und 6 Loth kaltem Wasser in einem gut verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur ebenso lange Zeit hingestellt, als die mit Natronhydrat behandelten Säuren aus den Columbiten bei dem oben erwähnten Versuche auf diese Weise gestanden hatten. Alsdann wurde die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mehrere Male mit heifsem Wasser übergossen und die klare Flüssigkeit jedesmal abgegossen und filtrirt. Diefs wurde so lange fortgesetzt, bis nichts mehr vom Wasser aufgelöst wurde. In der zuerst abgegossenen Natronlauge war keine Tantalsäure enthalten, da das tantalsaure Natron im überschüssigen Natron unlöslich ist. Jedoch aus den durch Uebergiefsen des Rückstandes mit heifsem Wasser erhaltenen Flüssigkeiten wurde durch Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure eine ganz bedeutende Menge Tantalsäure abgeschieden. Dieselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und zur vollständigen Reinigung mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, ausgewaschen und in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht.

Der bei Behandlung der Säure mit Natron und heifsem Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen, vollkommen ausgewaschen und in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglüht. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und

1) Diese Annalen Bd. 99, S. 617.

das trockene Salz bis zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaksalzes geglüht. Aus dem zurückgebliebenen, gewogenen schwefelsauren Natron wurde das Natron berechnet. Es wurde erhalten

		Sauerstoff.
0,024 $\dot{N}a$	2,23 Proc.	0,572 = 1
1,053 $\ddot{T}a$	97,77 Proc.	18,439 = 32

Der Rückstand war also entweder ein sehr saures Salz ($\dot{N}a\,\ddot{T}a^{16}$) oder ein Gemenge von Tantalsäure und einem minder sauren unlöslichen Salze.

Die Menge der durch heifses Wasser gelösten Tantalsäure betrug 2,128 Grm., die der ungelösten 1,053 Grm. Es waren also 66,89 Proc. Tantalsäure als tantalsaures Natron gelöst worden und nur 33,11 Proc. als sehr saures Salz ungelöst geblieben. Aus diesem Resultate ergiebt sich zwar, dafs die Tantalsäure sich ganz anders gegen Natronhydrat verhält, als die Säure aus den Columbiten, dafs aber die von Hrn. Hermann vorgeschlagene Methode, die Tantalsäure von der Säure in den Columbiten durch Behandlung mit Natronlauge zu trennen, nicht anwendbar ist.

Aufserdem wurde auch noch das specifische Gewicht der n Lösung gegangenen und der ungelösten Tantalsäure genommen. Die Dichtigkeit der ersteren war 7,234, die der letzteren 7,253. Aus der Höhe des specifischen Gewichts ist schon ersichtlich, dafs beide Theile reine Tantalsäure waren und dafs nicht etwa durch Behandlung mit Natronlauge Columbitsäure aus der Tantalsäure abgeschieden war.

XIV. *Ueber einen neuen Meteoriten.*

(Aus einem Briefe des Prof. Wöhler an den Herausgeber.)

— Dr. Mühlenpfordt zu Hannover hat einen sehr merkwürdigen Fund gethan. Auf einer Excursion am

21. Juli 1856 im Paderbornschen fand er bei Hainholz unweit Borgholz eine grofse Masse, ähnlich einem Eisenstein, die durch die Isolirtheit ihres Vorkommens und ihre Schwere seine Aufmerksamkeit auf sich zog. Sie lag in einer abschüssigen Furche zwischen Aeckern auf Kalksteinfels, der, wie der Augenschein zeigte, durch das Regenwasser von der etwa 4 Fufs tiefen Ackererde entblöfst worden war. Als Dr. M. bei näherer Betrachtung in der Masse einzelne Partien von Olivin und beim Zerschlagen und Anfeilen Theile von metallischem Eisen entdeckte, war er überzeugt, dafs sie meteorischen Ursprungs seyn müsse. Er hatte die Güte, mir die Masse zur Ansicht und zur chemischen Analyse zu senden, wodurch ich Gelegenheit bekam, seine Vermuthung mit aller Sicherheit zu bestätigen.

Die Masse wog ursprünglich 33 Pfund und hatte eine rundliche, etwas in die Länge gezogene Gestalt. Auf den ersten Blick sieht sie wie ein gewöhnlicher Brauneisenstein aus. Beim Zerschlagen zersprang sie in mehrere schalig abgesonderte Stücke, von denen das gröfste aber noch ungefähr $\frac{2}{3}$ der ganzen Masse ausmacht. Auch auf diesen Ablösungsflächen ist unmittelbar kein metallisches Eisen zu sehen, es kommt aber überall beim Anschleifen und Anfeilen in kleineren Partien zum Vorschein. An mehreren Stellen der oxydirten Rinde zeigen sich gelbe Tröpfchen einer concentrirten Eisenchloridlösung, die häufig auch in anderen Meteoreisen beobachtet worden ist. Besonders eigenthümlich und für einen gewöhnlichen Eisenstein ganz ungewöhnlich ist ferner der an vielen Stellen in einzelnen Körnern und in Partien von Zoll Durchmesser darin enthaltene Olivin. In den gröfseren Partien zeigt er Absonderungen ähnlich einem blättrigen Bruch. Seine Farbe wechselt zwischen Grün und Grünbraun bis Schwarzbraun, zum Theil ist er durchscheinend, zum Theil undurchsichtig. Der an der Oberfläche vorkommende ist meist ochergelb verwittert. Vorm Löthrohr ist er unschmelzbar. Durch concentrirte Salzsäure wird er als feines Pulver zersetzt

und in der Lösung findet man Eisenoxydul und viel Magnesia.

Beim Zerschlagen eines der abgelösten gröfseren Fragmente zeigte sich erst die eigentliche Beschaffenheit der im Innern noch unveränderten Masse. Auf solchem frischen Bruch ist sie dunkel grauschwarz, fein körnig, fast fein zackig, hier und da mit grünen Olivinkörnern und gelblichem Schwefeleisen. Eben geschliffen, werden auf der Oberfläche eine Menge kleiner Punkte und Partien von metallischem Eisen sichtbar, dessen Menge, der Schätzung nach, wohl eben so viel betragen mag, als die Grundmasse, worin es sitzt. Dieses Eisen ist, wie das meiste Meteoreisen, ungewöhnlich hart. So geschliffen, hat dieser Stein grofse Aehnlichkeit mit dem von Serres in Macedonien oder denen von Mezö-Madaras in Siebenbürgen, nur dafs die Menge des metallischen Eisens viel gröfser ist, als in den letzteren. Auch ist sein specifisches Gewicht viel höher, es ist 4,61.

Beim Aetzen mit verdünnter Salpetersäure kommen auf den meisten der blank polirten Eisenpartien ring- oder schleifenförmige oder geschlängelte Figuren zum Vorschein, gebildet von einem weifseren, in der Säure blank bleibenden Eisen, während die übrige Eisenmasse matt und schimmernd geätzt wird. Zum Theil sieht man auch die kleinen Eisenpartien von solchen blanken Leisten eingefafst.

Entscheidend für die meteorische Natur der Masse war der in dem Eisen leicht nachweisbare Gehalt von Nickel, dessen Menge ich auf wenigstens 7 bis 8 Proc. schätze. Wird ein Stück Stein in mäfsig starke Salzsäure gelegt, so wird das Eisen unter Wasserstoffgas-Entwickelung aufgelöst. Manches Stückchen entwickelt zugleich Schwefelwasserstoffgas, herrührend von dem darin enthaltenen Schwefeleisen. Wird der Stein mit einem heifsen Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure behandelt, so wird er unter Abscheidung von Kieselerde und Quarzkörnern aufgelöst. Wird die Auflösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und die Masse filtrirt, so läuft eine blaue Lösung

ab, die kein Kupfer enthält. Schwefelammonium fällt daraus schwarzes Schwefelnickel [1]), aus welchem apfelgrünes Nickeloxydulhydrat dargestellt werden konnte.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dafs die von Dr. Mühlenpfordt aufgefundene Masse wirklich ein Meteorit ist, der, vielleicht schon Jahrhunderte oder Jahrtausende in feuchtem Boden liegend, bis tief in seine Oberfläche durch Oxydation des Eisens und Verwitterung des Olivins verändert worden ist, und der im Innern aus einem Gemenge von metallischem nickelhaltigen Eisen mit einer schwarzen Grundmasse, Schwefeleisen und Olivin besteht. Nach der Gröfse seines Gehaltes an metallischem Eisen steht er auf der Gränze zwischen Meteoreisen und Meteorsteinen. Ob er mit der gewöhnlichen, den letzteren eigenthümlichen schwarzen Rinde überzogen war, ist nicht mehr zu entscheiden, wie wohl man hier und da auf der Oberfläche glatte schwarze Stellen sieht, die auf das ursprüngliche Daseyn einer solchen Rinde deuten könnten.

XV. *Ueber einige neue Methoden zur Hervorbringung und Fixirung elektrischer Figuren; von W. R. Grove.*

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser aus dem *Phil. Mag. Jan.* 1857.)

Eine Klasse von Figuren, erzeugt auf polirten Flächen von Glas, Metall oder Glimmer durch Elektrisirung einer darauf gelegten Münze oder Medaille, ist von Karsten bekannt gemacht [2]). In seiner Abhandlung erwähnt er der

1) Um gefälltes Schwefeleisen und Schwefelkobalt filtrirbar zu machen, scheint es zweckmäfsig zu seyn, die ammoniakalische Lösung vor der Fällung mit einem Ueberschufs von essigsaurem Alkali zu versetzen und dadurch essigsaures Nickel- oder Kobaltoxydul zu bilden.

2) *Archives de l'électricité Vol. II, p.* 647, *Vol. III, p.* 310 *u. Vol. IV, p.* 457 (Aus diesen Annalen Bd. LVII, S. 492; Bd. LVIII, S. 115 und Bd. LX, S. 1).

früheren Resultate von Moser und Riefs, welcher Letzterer den durch elektrische Entladungen hervorgebrachten Figuren den Namen Thaufiguren beigelegt hat, da sie, wie die Karsten'schen, durchs Anhauchen sichtbar werden. Karsten sagt, dafs es ihm nur unvollkommen gelungen sey, diese Figuren durch Jod- oder Quecksilberdämpfe zu fixiren [1]), und dafs, wenn er zwischen den Gegenstand und die aufnehmende Platte eine isolirende Substanz eingeschaltet hatte, keine Figuren gebildet wurden [2]).

Diese Klasse von Versuchen waren von vielem Interesse, da sie zeigten, dafs die elektrischen Erscheinungen von Molecular-Veränderungen begleitet sind. Da ich seit vielen Jahren glaube, dafs die Elektricität nichts als eine Veränderung oder Bewegung in der Materie ist, eine Kraft und keine Flüssigkeit; so habe ich neuerlich einige Versuche gemacht, um zu ermitteln, ob ähnliche Effecte stattfinden in Fällen, wo das elektrische Licht nur auf isolirten Flächen sichtbar ist, da viele Versuche schon gezeigt haben, dafs von Metallen oder anderen leitenden Körpern, wenn elektrische Funken aus ihnen hervorspringen, Theilchen fortgeschleudert werden.

Hr. Du Moncel hat gezeigt, dafs wenn man zwei Glasplatten, die respective auf ihren Aufsenseiten mit Metall belegt sind, getrennt gehalten und darauf elektrisirt werden, zwischen denselben ein glänzendes elektrisches Licht gesehen wird [3]). Ich vermuthete, man würde die Molecular-Veränderung, die hiebei meiner Meinung nach zwischen den gegenüberstehenden Glasflächen, stattfindet, sichtbar machen können, und die folgenden Versuche, die aus vielen andern ausgewählt sind, werden glaube ich diefs in der That beweisen.

1. Zwei Scheiben Fensterglas, 3 und $3\frac{1}{2}$ Zoll in Seite, wurden in Salpetersäure getaucht, dann gewaschen und durch ein reines seidenes Taschentuch abgetrocknet, bis sie beim Behauchen gleichförmig anliefen. Darauf brachte ich zwischen diese Platten ein blofs auf der einen Seite bedrucktes Papier; legte an die Aufsenseite jeder Platte ein etwas kleineres Stück Zinnfolie und verband diese Be-

1) *Ib. Vol. II, p.* 651 (Ann. Bd. LVII, S. 496).
2) *Ib. Vol. VII, p.* 464 (Ann. Bd. LX, S. 8)
3) *Notices sur l'appareil de Ruhmkorff p.* 46. — (In meiner Abhandlung über die Inductions-Apparate, Ann. (1854) Bd. 94, S. 325, habe ich die erwähnte Erscheinung nebst ihren Abänderungen gleichfalls umständlich beschrieben.) P.

lege mit den Polen des Ruhmkorff'schen Inductionsapparats. Nach einer Elektrisirung von wenigen Minuten wurden die Belege abgehoben, und als ich darauf die innere Glasfläche anhauchte, zeigte sie die Druckschrift, die ihr gegenüber gelegen hatte, in großser Schönheit, wie eingeätzt oder wie Reif aussehend; selbst die Fasern des Papiers kamen durch den Athem zum Vorschein, doch Nichts jenseits des Randes der Zinnfolie.

2. Ich verfiel nun darauf, daſs diese Abbildungen sich wohl mittelst Fluſssäure dürften bleibend machen lassen. Es wurde daher ein ähnlicher Versuch gemacht und die nackte Platte nach der Elektrisirung auf eine Beischale gelegt, die ein Gemisch von gepülvertem Fluſsspath und Schwefelsäure enthielt und gelinde erwärmt wurde. Die Buchstaben kamen zwar etwas unvollkommen zum Vorschein, wohl aber sehr schön einige Runzeln im Papier.

3. Ich schnitt nun aus weiſsem Briefpapier das Wort *Volta* aus und legte es zwischen die Glasplatten, elektrisirte diese wie zuvor und setzte nun eine derselben, ohne die Papierbuchstaben, mit ihrer Innenseite den Dämpfen der Fluſssäure aus. Die zuvor unsichtbaren Züge traten nun vollständig hervor, ein bleibendes und vollkommen genaues Abbild des Wortes Volta darstellend, so vollkommen, wie wenn es in den gewöhnlichen Aetzgrund eingegraben worden wäre. Es konnte ohne Veränderung gewaschen und beliebig gerieben werden, und dieſs läſst erwarten, daſs man in der Folge auf diese Weise sehr schöne Effecte wird hervorbringen, z. B. Silhouetten und selbst feine Kupferstiche auf Glas u. s. w. übertragen können.

4. Ich elektrisirte nun wieder eine Platte wie zuvor, überzog dann die das unsichtbare Bild tragende Seite mit jodirtem Collodium und tauchte sie in ein Bad von salpetersaurem Silberoxyd (40 Gran auf eine Unze), in einem durch eine Kerze erhellten Zimmer auf die zu Photographien üblichen Weise. Dann wurde es einige Sekunden lang gegen ein Fenster gehalten, wieder in das dunkle Zimmer gebracht und mit einer Lösung von Pyrogallussäure übergossen. Das Wort Volta und die Ränder des Glases jenseits der Gränzen der Zinnfolie wurden geschwärzt und kamen vollkommen deutlich zum Vorschein, während die übrigen Theile des Glases durch die Elektrisirung gleichsam vor der Wirkung des Lichts geschützt blieben. Eine starke Lösung von unterschwefligsaurem Natron fixirte die Bilder bleibend.

5. Bei einem ähnlichen Versuche wie der letzte wurde die Collodiumschicht nach der Fixirung des Bildes, abgeschwemmt; diese enthielt das Bild, wie es bei einer gewöhnlichen Photographie der Fall ist; und die Glasplatten zeigten, nachdem sie mit destillirtem Wasser gewaschen und getrocknet worden, kein Bild beim Anhauchen.

6. Ein elektrisches Bild des Wortes Volta wurde mit einem Taschentuch wohl abgerieben, dann mit Wasser und Alkohol gewaschen, und darauf getrocknet. Dennoch kam das Bild beim Anhauchen zum Vorschein. Einige der beim Collodium-Procefs angewandten Reagentien hatten wahrscheinlich den Effect gehabt, das Bild im Versuch 5 zu entfernen; allein ich habe noch nicht ermittelt, durch welches es geschah.

7. Buchstaben aus Zinnfolie geschnitten, gaben dieselben Wirkungen wie die aus Papier, doch wie mir schien schwächere.

8. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde auf eine elektrisirte Platte gegossen, so dafs sie ein Bad auf derselben bildete. Dann machte ich aus zehn gewöhnlichen Stecknadeln eine Harke und berührte mit den Spitzen das Glas längs den Umrissen des unsichtbaren Bildes; das Silber wurde natürlich in arborescirender Form niedergeschlagen. Ich hielt es für wahrscheinlich, dafs die Ablagerungslinien den Umrissen des unsichtbaren Bildes folgen würden, konnte aber nichts gewisses davon wahrnehmen, obwohl mir ein Versuch schwache Anzeigen davon zu geben schien.

Die obigen Versuche wurden mehrmals wiederholt, mit der positiven und der negativen Elektricität des Apparates. Zuerst glaubte ich, bei Anwendung von Flufssäure, einen merkwürdigen Unterschied je nach der Richtnng der Entladung gefunden zu haben. Bei zwei Versuchen, bei denen die Zinnfolie der oberen Glasplatte mit dem positiven Pol verbunden war, erschien das Bild des Wortes an der Unterseite der oberen Platte, nachdem sie dem Dampf ausgesetzt worden, polirt, während das Uebrige der Platte bereift war. Bei zwei folgenden Versuchen, bei denen die obere Zinnfolie mit dem negativen Pol verbunden war, fand das Umgekehrte statt. Bei späteren Versuchen zeigten sich jedoch in dieser Relation grofse Unregelmäfsigkeiten, und der Erfolg schien mir abzuhängen von der Zeit der Aussetzung und von geringen Unterschieden in dem Abstande des Glases von den Buchstaben, die nicht voll-

kommen gleichförmig mit den Glasflächen in Berührung gebracht worden waren.

Nach einem Paar ersten Versuchen legte ich einen marmornen Briefbeschwerer auf die obere Platte und fand nun die Wirkungen gleichförmiger und vollkommner.

Eine fünf bis zehn Minuten lange Elektrisirung gab die schärfsten und deutlichsten Wirkungen; dauerte die Elektrisirung länger, so erschien allmählich ein schmutziger oder zweiter Rand, der sich rund um die Umrisse der Buchstaben ausdehnte, und fast das Ansehen darbot, wie wenn die Papierbuchstaben feucht gewesen wären, und die Flüssigkeit sich über deren Ränder hinaus etwas auf dem Glase ausgebreitet hätte.

Bei so langer Elektrisirung wurden die Bilder, ohne das Glas zu behauchen, sichtbar, wenn man dasselbe gegen das Licht neigte, und sie machten sehr den Eindruck, als habe das Glas eine oberflächliche Auflockerung oder Zersetzung erlitten; allein ich konnte unter dem Mikroskop oder durch polarisirtes Licht keinen Unterschied in seiner Structur entdecken, hoffe jedoch, dafs es mir bei weiterer Untersuchung noch gelingen werde.

Ich halte es für gut, zu bemerken, dafs Gegenversuche gemacht wurden, bei denen die Buchstaben zwischen den Platten ohne Elektrisirung liegen blieben; es fand keine Wirkung statt, allein nach der Analogie mit den Moser'schen Erscheinungen, ist es wahrscheinlich, dafs bei sehr langer Dauer der Berührung eine Wirkung erfolgen würde.

XVI. *Bestätigte Gegenwart von Silber im Meerwasser.*

In der letzten Sitzung der K. Gesellschaft wurde, vom Prof. Faraday mitgetheilt, ein Aufsatz des Hrn. F. Field gelesen: »Ueber die Existenz von Silber im Meerwasser. Das Daseyn des Silbers im Meerwasser wurde zuerst von den HH. Malaguti, Durocher und Sarzeau bekannt gemacht [1]). Da eine Lösung von Chlorsilber in Chlornatrium augenblicklich durch metallisches Kupfer zersetzt wird, so hielt es der Verf. für sehr wahrscheinlich, dafs

1) S. Annal. Bd. 79, S. 480.

das Kupfer und Messing (*yellow metall*) der Schiffsbeschläge nach langem Verweilen im Seewasser mehr Silber enthalten müsse als zuvor, indem das aus der Zersetzung des Chlorsilbers entstehende Metall sich auf dieselben niederschlage. Da ein grofses Schiff, welches sieben Jahr im stillen Ocean gekreuzt hatte, in Ausbesserung genommen war, so verschaffte sich der Verf. einige Unzen von dessen Kupferbeschlag, welcher so zerfressen und spröde war, dafs man ihn leicht zwischen den Fingern zerbrechen konnte. 5000 Gran wurden in reiner Salpetersäure gelöst und die Lösung verdünnt. Dann setzte man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und liefs den Niederschlag drei Tage sich setzen. Nach dieser Zeit hatte sich eine grofse Menge einer weifsen unlöslichen Substanz am Boden des Gefäfses gesammelt. Sie wurde abfiltrirt, getrocknet und mit 100 Gran reiner Bleiglätte nebst angemessener Menge von Weinstein oder kohlensaurem Natron geschmolzen, auch die Asche des Filtrums hinzugefügt. Das Resultat war 2,01 Gran Silber oder 1 Pf. 1 Unz. 2 Drachm. 15 Gran Troy pro Tonne. Schwerlich konnte eine so grofse Menge als ursprünglich in dem Kupfer vorhanden angenommen werden, da der Werth des Silbers, unter diesen Umständen die Ausziehung desselben gelohnt haben würde [1]). In einem anderen Falle untersuchte der Verfasser zwei Portionen derselben Art von Metall, deren eine gar nicht im Meerwasser gewesen, die andere aber zu dem Beschlage eines Schiffes gehört hatte, das drei Jahre im stillen Ocean befindlich war; die Resultate waren sehr schlagend. Das dem Meerwasser nicht ausgesetzte Metall gab 0,51 Gran oder 19 Drachm. 14 Gran pro Tonne, das vom Schiffsbeschlag genommene dagegen 400 Gran gleich 7 Unzen 13 Drachm. 1 Gran pro Tonne; das dem Meerwasser ausgesetzt gewesene Metall gab also beinahe acht Mal so viel Silber als das ursprüngliche. Es wurden noch viele andere Proben untersucht, von dem Boden des Schiffs und von Stücken, die am Bord immer in Gebrauch gewesen waren, und stets wurde gefunden, dafs die ersteren mehr Silber als die letzteren enthalten. (Aus dem *Globe* vom 14. Jan. 1857.)

1) Wenn indefs das Kupfer ursprünglich etwas silberhaltig gewesen wäre, so könnte doch, wie ein hiesiger Chemiker gegen mich bemerkte, durch die Wirkung des Meerwassers dieser Silbergehalt gesteigert worden seyn, indem sich das Kupfer auflöste und das Silber zurückblieb oder sich nach der Auflösung sogleich wieder ausschied. P.

XVII. *Bemerkung zur Krystallisation des Quarzes; von V. v. Lang.*

Hr. Websky hat im XCIX. Bande, Seite 299 d. Annal. die an gewissen Quarzkrystallen beobachtete Zeichnung der *P*-Flächen, welche durch drei Linien entsteht, die von einem Punkte annähernd nach den ebenen Winkeln der Flächen verlaufen, durch die Annahme zu erklären versucht, dafs diese Linien sehr stumpfe Kanten wären, gebildet durch das Zusammenstofsen der eigentlichen *P*-Fläche mit einem spitzeren Rhomboëder und einem stumpfen Trapezoëder. Ich habe hingegen in einer, in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien Bd. XX, S. 392 erschienenen, Mittheilung diese Linien als Projectionen der Axenkanten von Trapezoëdern auf die *P*-Flächen dargestellt, aus den Winkeln, die diese Linien mit den Seitenkanten der Pyramide bilden, den Ableitungscoëfficienten der Trapezoëder berechnet, und die berechneten Winkel bis auf 10′ den gemessenen genau gefunden. Nach der Erklärung, die Hr. Websky gegeben hat, läfst sich nicht einsehen, warum die Linien, welche den eigentlichen Theil der *P*-Fläche von dem Rhomboëder scheidet, nicht parallel der Seitenkante der Pyramide verläuft, und warum die Gränzlinie der Trapezoëder und Pyramidenfläche mit der Combinationskante von P und $2P2$ einen Winkel von beiläufig 14° einschliefst, anstatt derselben parallel zu laufen: Auch zeigt sich diese Erscheinung an den von mir untersuchten Krystallen nicht so einfach, wie sie Hr. Websky beschrieben hat, sondern es zeigen sich vielmehr auf jeder Fläche eine grofse Anzahl Punkte, von denen je drei solche Linien auslaufen.

Wien, den 21. November 1856.

XVIII. *Bemerkung zu dem Aufsatz des Hrn. Prof. Kirchhoff.*

Es mag erlaubt seyn, diesem Aufsatz (S. 193 dieses Heftes) noch die Bemerkung hinzuzufügen, dafs mir Professor W. Weber, bei seiner neulichen Anwesenheit in Berlin,

als ich mit ihm über Prof. Kirchhoff's Untersuchung sprach, eine von ihm über denselben Gegenstand vollständig ausgearbeitete Abhandlung vorzeigte, die er indeſs noch nicht dem Druck zu übergeben beabsichtigte, weil er erst die Resultate einer gemeinschaftlich mit R. Kohlrausch darüber angefangenen Experimental-Untersuchung abwarten wollte. Die wenige Tage darauf erfolgende Durchreise des Prof. Kirchhoff durch Berlin hat ihm Gelegenheit gegeben, sich selbst über dieſs Zusammentreffen mit demselben auszusprechen, — ein Zusammentreffen, welches insofern ein erfreuliches genannt werden kann, als beide Arbeiten, von wesentlich gleicher Grundlage ausgehend, zu übereinstimmenden Resultaten geführt haben, was bei einem noch so wenig erforschten Gegenstand, wie die Gesetze der Strombildung bisher gewesen sind, gewiſs Beachtung verdient. Poggendorff.

XIX. *Eine akustische Beobachtung; von F. G. Schaffgotsch.*

Auf die schwingende Luftsäule der, am besten mit gewöhnlichem Leuchtgase herzustellenden, chemischen Harmonika äuſsert ein in der Nähe angestimmter musikalischer Ton, wenn er zu dem der Harmonika in einem einfachen Verhältnisse steht, z. B. *unisono* oder eine Octave höher, einen so starken Einfluſs, daſs die Flamme in lebhafte Bewegung geräth und bei gesteigerter Bewegung sogar verlischt. Auf diese Weise vermag, wenn der Harmonikaton ein hoher ist, eine kräftige Falsettstimme die Gasflamme auf 10 bis 12 Schritt plötzlich auszulöschen [1]).

1) Ich selbst habe das Vergnügen gehabt, Zeuge einer vom Hrn. Verf. veranstalteten Wiederholung dieses interessanten Versuches gewesen zu seyn, wobei auch noch andere bemerkenswerthe Erscheinungen auftraten, die meines Wissens bisher nicht beschrieben wurden. Wenn so z. B. die Flamme etwas groſs war, ging sie durch das Singen nicht aus, veränderte aber während desselben ihre rundliche Gestalt plötzlich in eine längliche. Andrerseits zeigte sich, daſs die Röhre, bei einer gewissen Gröſse und Stellung der Flamme, ohne weiteres Zuthun, gleichzeitig zwei wenig von einander verschiedene Töne gab, die mit einander interferirend, Schläge hervorbrachten, welche nicht bloſs hörbar waren, sondern auch durch das Zucken der Flamme sichtbar wurden. P.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

1857. ANNALEN №. 3.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND C.

I. *Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen; von R. Clausius.*

1. Schon bevor ich meine erste, im Jahre 1850 veröffentlichte Abhandlung über die Wärme schrieb, in welcher vorausgesetzt ist, dafs die Wärme eine Bewegung sey, hatte ich mir über die Art dieser Bewegung eine bestimmte Vorstellung gebildet, welche ich auch schon zu verschiedenen Untersuchungen und Rechnungen angewandt hatte. Ich habe diese Vorstellung in meinen bisherigen Abhandlungen absichtlich unerwähnt gelassen, weil es mein Wunsch war, die Schlüsse, welche sich aus gewissen allgemeinen Principien ableiten lassen, von denjenigen, welche eine bestimmte Art der Bewegung voraussetzen, zu trennen, und weil ich hoffte, meine Ansicht über die letztere und die daraus hervorgehenden speciellen Folgerungen später in einer besonderen Abhandlung zusammenfassen zu können. Die Ausführung dieses Planes hat sich aber länger verzögert, als ich anfangs glaubte, indem ich, theils wegen der Schwierigkeit des Gegenstandes, theils wegen anderer Arbeiten, der Entwickelung noch nicht den Grad von Vollständigkeit geben konnte, welcher mir für die Publication nothwendig zu seyn schien.

In neuerer Zeit ist nun von Krönig eine Abhandlung unter dem Titel »Grundzüge einer Theorie der Gase«[1]) veröffentlicht, in welcher ich einen Theil meiner eigenen Ansichten wiedergefunden habe. Ich bin weit davon entfernt, Krönig gegenüber, welcher auf diese Ansichten

1) Zuerst als besondere Schrift gedruckt in Berlin bei A. W. Hayn, und dann in diesen Annalen Bd. 99, S. 315.

eben so selbstständig wie ich gekommen ist, und sie vor mir veröffentlicht hat, irgend ein Prioritätsrecht zu beanspruchen. Da indessen der Gegenstand durch diese Abhandlung einmal angeregt ist, so glaube ich nun auch den Theil meiner Ansichten, welchen ich in ihr noch nicht gefunden habe, veröffentlichen zu müssen. Ich beschränke mich dabei aber für jetzt auf die kurze Anführung einiger Hauptpunkte, indem ich mir eine vollständigere Auseinandersetzung für später vorbehalte [1]).

2. Krönig nimmt an, dafs die Gasmolecüle nicht um bestimmte Gleichgewichtslagen oscilliren, sondern sich in gerader Linie mit constanter Geschwindigkeit fortbewegen, bis sie gegen andere Gasmolecule oder gegen eine für sie undurchdringliche Wand stofsen. Diese Ansicht theile ich vollkommen, und glaube ebenfalls, dafs durch diese Bewegung die Expansivkraft des Gases entsteht. Dagegen halte ich diese Bewegung nicht für die einzig vorhandene.

Zunächst liegt es nahe, neben der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende Bewegung der Molecüle anzunehmen, da bei jedem Stofse zweier Körper gegen einander, wenn er nicht zufällig central und gerade ist, aufser der fortschreitenden Bewegung auch eine rotirende entsteht.

Ferner glaube ich, dafs innerhalb der einzelnen in fortschreitender Bewegung begriffenen Massen auch eine Vibration stattfindet. Solche Vibrationen sind in verschiedener Weise denkbar. Selbst wenn man sich auf die Betrachtung

1) Ich darf hier nicht unerwähnt lassen, dafs ich schon vor längerer Zeit in einer Unterhaltung mit Hrn. William Siemens aus London, als dieser in Berlin zum Besuche war, erfahren habe, dafs auch Hr. Joule in den Abhandlungen der *Lit. and Phil. Soc. of Manchester* ähnliche Ideen ausgesprochen hat. Es war dieses ein Grund mehr für mich mit Publication meiner Ansichten, da sie doch nicht mehr vollständig neu waren, weniger zu eilen, als ich sonst vielleicht gethan hätte. Die betreffende Abhandlung von Joule habe ich mir bis jetzt nicht verschaffen können, und weifs daher nicht, wie weit er die Sache verfolgt hat, und ob seine Ansichten mit den meinigen in allen Punkten übereinstimmen. Es wäre zu wünschen, dafs Hr. Joule seine Abhandlung auch in einer mehr verbreiteten Zeitschrift bekannt machte.

der Massenatome allein beschränkt, und diese als absolut starr ansieht, so bleibt es doch noch möglich, daſs ein Molecül, welches aus mehreren Atomen besteht, nicht ebenfalls eine absolut starre Masse bildet, sondern daſs in ihm die einzelnen Atome innerhalb gewisser Gränzen beweglich sind, und daher gegen einander schwingen können.

Zugleich will ich noch bemerken, daſs dadurch, daſs man den Massenatomen selbst eine Bewegung zuschreibt, nicht ausgeschlossen ist, daſs jedes Massenatom noch mit einer Quantität eines feineren Stoffes begabt, und dieser, ohne sich von dem Atom zu trennen, doch in seiner Nähe beweglich seyn könne.

Durch eine am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilte mathematische Betrachtung läſst sich nachweisen, daſs die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu gering ist, um allein die ganze in dem Gase vorhandene Wärme darzustellen, so daſs man schon dadurch, ohne auf die sonstigen Wahrscheinlichkeitsgründe einzugehen, genöthigt ist, noch eine oder mehrere andere Bewegungen anzunehmen. Der Ueberschuſs der gesammten lebendigen Kraft über diejenige der fortschreitenden Bewegung allein ist nach dieser Rechnung besonders bedeutend bei den Gasen von complicirter chemischer Zusammensetzung, bei denen eine groſse Anzahl von Atomen zu einem Molecül gehört.

3. Die fortschreitende Bewegung der ganzen Molecüle und die verschiedenen Bewegungen, welche die einzelnen Bestandtheile der Molecüle noch auſserdem haben, und welche ich kurz die *Bewegungen der Bestandtheile* nennen will, werden bei einem bestimmten Gase immer in einem constanten Verhältnisse zu einander stehen.

Denkt man sich eine Anzahl von Molecülen, deren Bestandtheile in lebhafter Bewegung sind, die aber keine fortschreitende Bewegung haben, so wird diese von selbst entstehen, indem zwei sich berührende Molecüle durch die Bewegung der Bestandtheile von einander gestoſsen werden, wobei natürlich die Bewegung der Bestandtheile einen entsprechenden Verlust an lebendiger Kraft erleiden muſs.

Umgekehrt, wenn eine Anzahl in fortschreitender Bewegung begriffener Molecüle in ihren Bestandtheilen keine Bewegung hätte, so würde diese bald durch die Stöfse der Molecüle gegeneinander und gegen die festen Wände erzeugt werden. Erst wenn alle Bewegungen, welche überhaupt entstehen können, ein gewisses von der Beschaffenheit der Molecüle abhängiges Verhältnifs zu einander haben, werden sie sich gegenseitig nicht weiter vermehren oder vermindern.

Wenn zwei Molecüle, deren Bestandtheile in Bewegung sind, gegen einander stofsen, so werden sie nicht nach den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen, wie zwei elastische Kugeln, von einander abprallen, sondern die Geschwindigkeiten und Richtungen, in welchen sie aus einander fliegen, werden aufser von der Bewegung, welche die ganzen Molecüle vor dem Stofse hatten, noch von der augenblicklich stattfindenden Bewegung derjenigen Bestandtheile, welche sich beim Stofse am nächsten kommen, abhängen. Wenn aber die verschiedenen Bewegungen sich einmal so ausgeglichen haben, dafs die fortschreitende Bewegung durch die Bewegungen der Bestandtheile durchschnittlich nicht vermehrt oder vermindert wird, so kann man bei der Untersuchung der Gesammtwirkung einer grofsen Anzahl von Molecülen die bei den einzelnen Stöfsen vorkommenden Unregelmäfsigkeiten vernachlässigen, und annehmen, dafs die Molecüle in Bezug auf die fortschreitende Bewegung den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen folgen.

4. Die Erklärung der Expansivkraft des Gases und ihrer Abhängigkeit von Volumen und Temperatur, wie sie Krönig gegeben hat, erleidet durch das Hinzukommen der anderen Bewegungen keine wesentliche Aenderung. Der Druck des Gases gegen eine feste Wand hat seinen Grund darin, dafs die Molecüle fortwährend in grofser Zahl gegen die Wand fliegen und von ihr abprallen. Die Kraft, welche dadurch entstehen mufs, ist erstens bei gleicher Bewegungsgeschwindigkeit dem Volumen der gegebenen Gasmenge umgekehrt proportional, und zweitens bei gleichem

Volumen der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung proportional, ohne dafs die anderen Bewegungen dabei unmittelbar in Betracht kommen.

Andrerseits weifs man nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze, dafs der Druck eines vollkommenen Gases bei constantem Volumen in gleichem Verhältnisse mit der von — 273° C. an gerechneter Temperatur, welche wir die absolute Temperatur nennen, wächst, und es folgt also aus dem eben gesagten, dafs die absolute Temperatur der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle proportional ist. Da nun ferner, wie oben erwähnt, bei einem bestimmten Gase die verschiedenen Bewegungen in einem constanten Verhältnifs zu einander stehen, so bildet die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung einen aliquoten Theil der ganzen lebendigen Kraft, und die absolute Temperatur ist also auch der ganzen im Gase vorhandenen lebendigen Kraft proportional.

Diese Betrachtungen, nebst einigen anderen damit zusammenhängenden, welche weiter unten folgen, waren es, welche mich veranlafsten, in meiner Abhandlung »über die bewegende Kraft der Wärme« die mit den damals bekannten Versuchen im Widerspruche stehende Ansicht auszusprechen[1]), dafs die specifische Wärme der Gase unveränderlich sey. Die Wärmemenge, welche man einem Gase bei constantem Volumen mittheilen mufs, um seine Temperatur zu erhöhen, ist, da in diesem Falle keine Arbeit gethan wird, wozu Wärme verbraucht werden könnte, als die Zunahme der im Gase vorhandenen lebendigen Kraft zu betrachten. Die specifische Wärme *bei constantem Volumen* ist daher bei einem vollkommenen Gase die Gröfse, welche Rankine die *wahre* specifische Wärme nennt. Wenn nun gesagt wird, die wahre specifische Wärme der Gase ist unveränderlich, so heifst das weiter nichts, als: *die ganze im Gase vorhandene lebendige Kraft steht zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung, welche uns als Maafs der Temperatur dient, in einem unveränderlichen*

1) Diese Annalen Bd. 79, S. 393.

Verhältnisse. Was die specifische Wärme bei constantem Drucke anbetrifft, so habe ich in der vorher erwähnten Abhandlung mit Hülfe einer aus denselben Betrachtungen hervorgegangenen Annahme nachgewiesen, dafs sie von der wahren specifischen Wärme nur um eine constante Gröfse verschieden ist.

5. Das bisher Gesagte gilt nur von den permanenten Gasen, und auch von diesen nur angenähert. Der Grund der vorkommenden kleinen Abweichungen läfst sich, wenigstens im Allgemeinen, ohne Schwierigkeit einsehen.

Damit das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz und die mit ihm in Verbindung stehenden Gesetze streng gültig seyen, mufs das Gas in Bezug auf seinen Molecularzustand folgenden Bedingungen genügen.

1) Der Raum, welchen die Molecüle des Gases wirklich ausfüllen, mufs gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt, verschwindend klein seyn.

2) Die Zeit eines Stofses, d. h. die Zeit, welche ein Molecül, indem es gegen ein anderes Molecül oder eine feste Wand stöfst, bedarf, um seine Bewegung in der Weise zu ändern, wie es durch den Stofs geschieht, mufs gegen die Zeit, welche zwischen zwei Stöfsen vergeht, verschwindend klein seyn.

3) Der Einflufs der Molecularkräfte mufs verschwindend klein seyn. Hierin liegt zweierlei. Zunächst wird gefordert, dafs die Kraft, mit welcher die sämmtlichen Molecüle sich in ihren mittleren Entfernungen noch gegenseitig anziehen, gegen die aus der Bewegnng entstehende Expansivkraft verschwindet. Nun befinden sich aber die Molecüle nicht immer in ihren mittleren Entfernungen von einander, sondern bei der Bewegung kommt oft ein Molecül in unmittelbare Nähe eines anderen oder einer ebenfalls aus wirksamen Molecülen bestehenden festen Wand, und in solchen Momenten treten natürlich die Molecularkräfte in Thätigkeit. Die zweite Forderung besteht daher darin, dafs die Theile des von einem Molecüle beschriebenen Weges, auf welchen diese Kräfte von Einflufs sind, indem

sie die Bewegung des Molecüls in Richtung oder Geschwindigkeit merklich ändern, gegen die Theile des Weges, auf welchen die Kräfte als unwirksam betrachtet werden können, verschwinden.

Wenn diese Bedingungen nicht erfüllt sind, so treten nach verschiedenen Richtungen hin Abweichungen von den einfachen Gesetzen der Gase ein, welche um so bedeutender werden, je weniger der Molecularzustand des Gases diesen Bedingungen entspricht.

Als ich die berühmten Untersuchungen von Regnault über die Abweichungen der Gase von dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze kennen lernte, versuchte ich mit Hülfe der eben angedeuteten Principien aus der Art der Abweichungen, welche Regnault bei den einzelnen Gasen gefunden hat, einige Schlüsse über den Molecularzustand derselben zu ziehen. Die Auseinandersetzung dieses Verfahrens würde aber zu weitläufig werden, und die Resultate sind auch wegen mancher Schwierigkeiten, auf die man bei der wirklichen Ausführung der Rechnung stöfst, zu unzuverlässig, um hier darauf einzugehen.

Ich werde daher auch im Folgenden, wie bisher, wenn von einem Gase die Rede ist, immer ein solches darunter verstehen, welches die vorigen Bedingungen *vollkommen* erfüllt, und welches Regnault, da alle wirklich vorhandenen Gase nur eine Annäherung an diese Zustände zeigen, ein *ideelles* Gas nennt.

6. Nach diesen Betrachtungen über den *gasförmigen* Zustand bietet sich von selbst die Frage dar, wie sich der *feste* und *flüssige* Zustand vom gasförmigen unterscheiden. Obwohl eine in allen Einzelheiten genügende Definition dieser Zustände eine viel vollständigere Kenntnifs des Zustandes der einzelnen Molecüle erfordern würde, als wir bis jetzt besitzen, so glaube ich doch, dafs sich einige Hauptunterschiede mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit angeben lassen.

Eine Bewegung der Molecüle findet in allen drei Zuständen statt.

Im *festen* Zustande ist die Bewegung der Art, daſs sich die Molecüle um gewisse Gleichgewichtslagen bewegen, ohne diese, so lange nicht fremde Kräfte auf sie einwirken, ganz zu verlassen. Die Bewegung läſst sich also bei festen Körpern als eine vibrirende bezeichnen. Indeſs kann sie doch noch von sehr complicirter Art seyn. Erstens können die Bestandtheile eines Molecüls unter sich, und zweitens die ganzen Molecüle als solche vibriren, und die letzteren Vibrationen können wieder in Hin- und Herbewegungen des Schwerpunktes und in Drehungsschwingungen um den Schwerpunkt bestehen. In solchen Fällen, wo äuſsere Kräfte auf den Körper wirken, z. B. bei Erschütterungen, können die Molecüle auch bleibend in andere Lagen kommen.

Im *flüssigen* Zustande haben die Molecüle keine bestimmte Gleichgewichtslage mehr. Sie können sich um ihren Schwerpunkt ganz herumdrehen, und auch der Schwerpunkt kann sich ganz aus seiner Lage fortbewegen. Die auseinander treibende Wirkung der Bewegung ist aber im Verhältniſs zu der gegenseitigen Anziehung der Molecüle nicht stark genug, um die Molecüle ganz von einander zu trennen. Es haftet zwar nicht mehr ein Molecül an bestimmten Nachbarmolecülen, aber es verläſst diese doch nicht von selbst, sondern nur unter Mitwirkung der Kräfte, welche es von anderen Molecülen erleidet, zu denen es dann in dieselbe Lage kommt, wie zu seinen bisherigen Nachbarmolecülen. Es findet also in der Flüssigkeit eine schwingende, wälzende und fortschreitende Bewegung der Molecüle statt, aber so, daſs die Molecüle dadurch nicht auseinander getrieben werden, sondern sich auch ohne äuſseren Druck innerhalb eines gewissen Volumens halten.

Im *gasförmigen* Zustande endlich sind die Molecüle durch die Bewegung ganz aus den Sphären ihrer gegenseitigen Anziehung herausgekommen, und fliegen nun nach den gewöhnlichen Bewegungsgesetzen geradlinig fort. Wenn

zwei solcher Molecüle in ihrer Bewegung zusammenstoſsen, so fliegen sie im Allgemeinen mit derselben Heftigkeit wieder auseinander, mit der sie zusammengeflogen sind, was um so leichter geschehen kann, als ein Molecül von einem einzelnen anderen Molecüle mit viel geringerer Kraft angezogen wird, als von der ganzen Menge von Molecülen, welche es im flüssigen oder festen Zustand in seiner Nähe hat.

7. Von besonderem Interesse schien mir nun der Vorgang der *Verdampfung* zu seyn, und ich habe mir in folgender Weise von demselben Rechenschaft zu geben gesucht.

Es ist im Vorigen gesagt, daſs in Flüssigkeiten ein Molecül bei seiner Bewegung in der Anziehungssphäre seiner Nachbarmolecüle bleibt, oder diese nur verläſst, um dafür zu anderen Nachbarmolecülen in eine entsprechende Lage zu kommen. Dieses gilt aber nur von dem Mittelwerthe der Bewegungen, und es ist, da die Bewegungen ganz unregelmäſsig sind, anzunehmen, daſs die Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle von dem Mittelwerthe nach beiden Seiten innerhalb weiter Gränzen abweichen.

Betrachten wir nun zunächst die Oberfläche einer Flüssigkeit, so nehme ich an, daſs in der Mannichfaltigkeit der Bewegungen hin und wieder der Fall eintritt, daſs ein Molecül durch ein günstiges Zusammentreffen der fortschreitenden, schwingenden und drehenden Bewegung mit solcher Heftigkeit von seinen Nachbarmolecülen fortgeschleudert wird, daſs es, bevor es durch die zurückziehende Kraft derselben diese Geschwindigkeit ganz verloren hat, schon aus ihrer Wirkungssphäre heraus ist, und dann in dem über der Flüssigkeit befindlichen Raume weiter fliegt.

Denken wir uns diesen Raum begränzt und anfänglich leer, so wird er sich mit den fortgeschleuderten Molecülen allmählich mehr und mehr füllen. Diese Molecüle verhalten sich nun in dem Raume ganz wie ein Gas, und stoſsen daher in ihrer Bewegung gegen die Wände. Eine dieser Wände wird aber von der Flüssigkeit selbst gebil-

det, und diese wird, wenn ein Molecül gegen sie stöfst, dasselbe im Allgemeinen nicht wieder zurücktreiben, sondern durch die Anziehung, welche die übrigen Molecüle bei der Annäherung sogleich wieder ausüben, festhalten und in sich aufnehmen. Der Gleichgewichtszustand wird also eintreten, wenn so viel Molecüle in dem oberen Raume verbreitet sind, dafs durchschnittlich während einer Zeiteinheit eben so viele Molecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stofsen, und von dieser festgehalten werden, als andere Molecüle von ihr ausgesandt werden. Der eintretende Gleichgewichtszustand ist demnach nicht ein Ruhezustand, in welchem die Verdampfung aufgehört hat, sondern ein Zustand, in welchem fortwährend Verdampfung und Niederschlag stattfinden, die beide gleich stark sind, und sich daher compensiren.

Die Dichtigkeit des Dampfes, welche zu dieser Compensation nöthig ist, hängt davon ab, wie viel Molecüle während der Zeiteinheit von der Flüssigkeitsoberfläche ausgesandt werden, und diese Anzahl wiederum ist offenbar von der Lebhaftigkeit der Bewegung innerhalb der Flüssigkeit, d. h. von ihrer Temperatur abhängig. Aus diesen Betrachtungen das Gesetz abzuleiten, nach welchem der Dampfdruck mit der Temperatur wachsen mufs, ist mir bis jetzt nicht gelungen.

Was vorher von dem Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche gegen den darüber befindlichen Dampf gesagt ist, gilt in ähnlicher Weise auch von den übrigen Wänden, welche den mit Dampf gefüllten Raum umgränzen. Es schlägt sich zuerst etwas Dampf an ihnen nieder, dieser ist dann selbst wieder der Verdampfung unterworfen, und es mufs auch hier zuletzt der Zustand eintreten, in welchem Verdampfung und Niederschlag einander gleich sind. Die Menge des auf der Oberfläche condensirten Dampfes, welche dazu nöthig ist, hängt ab von der Dichtigkeit des Dampfes in dem umschlossenen Raume, von der Temperatur des Dampfes und der Wand, und von der Kraft, mit welcher die Dampfmolecüle von der Wand angezogen werden. Das Maxi-

mum, welches in dieser Beziehung eintreten kann, besteht darin, dafs die Wand ganz von der niedergeschlagenen Flüssigkeit benetzt wird, und nachdem dieses geschehen ist, verhält sich die Wand gerade so, wie eine Oberfläche der gleichen Flüssigkeit.

8. Hieraus erklärt sich nun sogleich, weshalb eine andere über der Flüssigkeit befindliche Gasart die Verdampfung der Flüssigkeit nicht verhindern kann.

Der Druck des Gases auf die Flüssigkeit besteht nur darin, dafs bald hier bald dort einzelne Gasmolecüle gegen die Flüssigkeitsoberfläche stofsen. Uebrigens aber ist der Raum über der Flüssigkeit, da die Gasmolecüle selbst nur einen sehr kleinen Theil desselben wirklich ausfüllen, als leer und für die Molecüle der Flüssigkeit frei durchdringlich zu betrachten. Im Allgemeinen werden diese erst in verhältnifsmäfsig weiten Entfernungen von der Oberfläche gegen Gasmolecüle stofsen, und sich dann zu ihnen verhalten, wie die Molecüle irgend eines anderen beigemischten Gases. Man mufs also schliefsen, dafs die Flüssigkeit auch in den mit Gas erfüllten Raum ihre Molecüle aussendet, und dafs die Menge des dadurch dem Gase beigemischten Dampfes auch in diesem Falle so lange wächst, bis durchschnittlich eben so viele Dampfmolecüle gegen die Oberfläche stofsen und von ihr aufgenommen werden, als sie selbst aussendet, und die dazu für die Raumeinheit erforderliche Anzahl von Dampfmolecülen ist dieselbe, mag der Raum aufserdem noch ein Gas enthalten oder nicht.

Einen anderen Einflufs übt aber der Druck des Gases auf das Innere der Flüssigkeit aus. Auch hier, oder an den Stellen, wo die Flüssigkeitsmasse von einer Gefäfswand begränzt wird, kann es vorkommen, dafs die Molecüle sich mit solcher Kraft von einander werfen, dafs für den Augenblick der Zusammenhang der Masse gelöst wird. Der dadurch entstehende kleine leere Raum ist aber von allen Seiten von Massen umgeben, welche den bewegten Molecülen keinen Durchgang verstatten, und er wird sich daher nur dann zu einer Dampfblase vergröfsern und als

solche erhalten können, wenn fortwährend von den inneren Flüssigkeitswänden so viel Molecüle fortgeschleudert werden, dafs der dadurch entstehende innere Dampfdruck dem Drucke, welcher von aufsen wirkt, und die entstandene Blase wieder zusammen zu drücken sucht, das Gleichgewicht halten kann. Die Expansivkraft des eingeschlossenen Dampfes mufs demnach um so gröfser seyn, je gröfser der Druck ist, unter dem die Flüssigkeit steht, und es erklärt sich daraus die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Drucke.

Wenn das über der Flüssigkeit befindliche Gas selbst condensirbar ist, und eine Flüssigkeit bildet, welche sich mit der gegebenen Flüssigkeit mischt, so werden natürlich dadurch, dafs das Bestreben beider Stoffe, sich zu mischen, als eine neue Kraft hinzutritt, die Verhältnisse complicirter. Auf diese Erscheinungen will ich aber hier nicht eingehen.

Aehnlich wie bei flüssigen läfst sich auch bei festen Körpern die Möglichkeit einer Verdampfung einsehen; indessen folgt daraus nicht umgekehrt, dafs an der Oberfläche aller Körper eine Verdampfung stattfinden *müsse*. Es ist wohl denkbar, dafs die Molecüle eines Körpers so fest unter einander zusammenhängen, dafs, so lange die Temperatur des Körpers eine gewisse Gränze nicht überschreitet, selbst die günstigste Combination der verschiedenen Molecularbewegungen nicht fähig ist, den Zusammenhang zu lösen.

9. Die Erklärung der *Wärmeerzeugung* und des *Wärmeverbrauchs* bei Aenderungen des Aggregatzustandes und des Volumens der Körper ergiebt sich nach den vorigen Auseinandersetzungen von selbst aus der Betrachtung der von den wirksamen Kräften gethanen positiven oder negativen Arbeit.

Wir betrachten zunächst die *innere* Arbeit.

Wenn die Molecüle eines Körpers ihre Lage zu einander ändern, so kann dieses entweder in dem Sinne geschehen, in welchem die den Molecülen inne wohnenden Kräfte sie zu bewegen suchen, oder im entgegengesetzten

Sinne. Im ersteren Falle wird den Molecülen während des Ueberganges aus der einen Lage in die andere von den Kräften eine gewisse Geschwindigkeit mitgetheilt, deren lebendige Kraft sich sogleich in Wärme verwandelt; im letzteren Falle ist es, sofern wir von fremden aufsergewöhnlichen Kräften für jetzt absehen, die Wärme, durch welche die Molecüle sich in Richtungen bewegen, die den inneren Kräften entgegengesetzt sind, und die Verzögerung, welche die Molecüle dabei durch die entgegenwirkenden Kräfte erleiden, kommt als Verminderung der Wärmebewegung zum Vorschein.

Beim Uebergange aus dem festen in den flüssigen Zustand entfernen sich die Molecüle zwar nicht aus den Sphären ihrer gegenseitigen Einwirkung, aber sie gehen der obigen Annahme nach aus einer bestimmten, den Molecularkräften angemessenen Lage in andere unregelmäfsige Lagen über, wobei die Kräfte, welche sie in jener Lage zu erhalten suchen, überwunden werden müssen.

Bei der Verdampfung findet die vollständige Trennung einzelner Molecüle von der übrigen Masse statt, was offenbar wiederum die Ueberwindung entgegenwirkender Kräfte nöthig macht.

In Bezug auf die gasförmigen Körper ist es nach dem, was oben über die Erfordernisse des vollkommen gasförmigen Zustandes gesagt ist, wohl ersichtlich, dafs, wenn ein Gas diesen Zustand einmal erreicht hat, dann bei noch weiterer Ausdehnung keine Molecularanziehungen mehr zu überwinden sind, und dafs somit bei den Volumenänderungen eines ideellen Gases keine innere Arbeit gethan wird.

Neben der inneren Arbeit ist ferner die *äufsere* Arbeit und die ihr entsprechende Aenderung der Wärmemenge zu betrachten.

Was zunächst die Wärmeänderungen eines permanenten Gases betrifft, welches zusammengedrückt wird, oder sich unter Ueberwindung eines Gegendruckes ausdehnt, so hat schon Krönig am Schlusse seiner Abhandlung angeführt, dafs, wenn eine der Wände, gegen welche die

Gasmolecüle stofsen, selbst in Bewegung ist, dann von dieser die Molecüle nicht mit denselben Geschwindigkeiten zurückgeworfen werden, mit denen sie herankamen. Wenn die Wand den Molecülen entgegenkommt, so ist die Geschwindigkeit der Molecüle beim Verlassen der Wand im Allgemeinen gröfser als vorher, und wenn die Wand zurückweicht, kleiner. Es läfst sich durch specielle mathematische Betrachtungen ohne Schwierigkeiten nachweisen, dafs die dadurch entstehende Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft gerade der von der Expansivkraft des Gases gethanen äufseren Arbeit entsprechen mufs; indessen ist es nicht einmal nothwendig, diesen Satz besonders zu beweisen, da er eine unmittelbare Folge des allgemeinen Gesetzes von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit ist.

Wenn die Wand sich so langsam bewegt, dafs der Druck des Gases gegen die bewegte Wand ebenso grofs ist, wie gegen eine ruhende Wand, so kommt bei der Bestimmung der Arbeit die Geschwindigkeit der Wand nicht in Betracht, sondern nur der im Ganzen von ihr zurückgelegte Weg. Ist dagegen die Geschwindigkeit der Wand so grofs, dafs dadurch eine merkliche Verdichtung oder Verdünnung des Gases in der Nähe der Wand eintritt, so mufs man immer den während der Bewegung von dem Gase wirklich ausgeübten Druck in Rechnung bringen.

Wenn zwischen zwei Gefäfsen, welche mit Gas von verschiedener Dichtigkeit gefüllt sind, oder von denen das eine anfangs leer ist, ein Ueberströmen stattfindet, so wird dabei im Ganzen genommen keine Arbeit gethan, und es kann daher auch keine Aenderung der im Ganzen vorhandenen Wärmemenge eintreten. Damit ist aber nicht gesagt, dafs nicht in jedem der beiden Gefäfse für sich eine Aenderung der Wärmemenge stattfinden könne, denn eine Gasmasse, deren Molecüle Bewegungen haben, unter denen eine bestimmte Richtung vorwaltet, verhält sich zu angränzenden Gasmassen ähnlich wie eine bewegte Wand, und wenn die bewegte Gasmasse gegen ruhende Wände

stöfst, so kommt dabei ebenso viel, wie die der ganzen Masse gemeinsame fortschreitende Bewegung an lebendiger Kraft verliert, als Wärmebewegung zum Vorschein.

Ebenso wie bei den Volumenänderungen gasförmiger Körper, mufs man auch in anderen Fällen die äufsere Arbeit in Betracht ziehen, z. B. die Arbeit, welche bei der Verdampfung einer Flüssigkeit darauf verwandt wird, dafs der Dampf sich bei seiner Entstehung durch Zurückdrängen des äufseren Widerstandes Raum schaffen mufs. Bei festen und flüssigen Körpern, welche nur geringe Volumenänderungen erleiden, ist meistens auch die äufsere Arbeit gering, indessen kommen auch hier Fälle vor, in welchen ihr Einflufs erheblich wird.

11. Endlich mufs ich noch eine Erscheinung erwähnen, deren Erklärung mir von grofser Wichtigkeit zu seyn scheint, nämlich die, *dafs, wenn zwei Gase sich unter einander, oder ein Gas sich mit einem anderen Körper verbindet, und die Verbindung ebenfalls gasförmig ist, dann das Volumen des zusammengesetzten Gases zu den Volumen der einzelnen Bestandtheile, soweit diese gasförmig sind, in einem einfachen Verhältnisse steht.*

Es ist schon von Krönig nachgewiesen, dafs der Druck, welchen ein Gas auf die Flächeneinheit seiner Umhüllung ausübt, proportional seyn mufs der Anzahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Molecüle, und der lebendigen Kraft, welche die einzelnen Molecüle durch diejenige Bewegung haben, welche Krönig allein betrachtet hat, nämlich die fortschreitende Bewegung.

Wendet man dieses auf die einfachen Gase an, und macht die aus anderen Gründen sehr wahrscheinliche Annahme, dafs sie, wenn Druck und Temperatur dieselben sind, in gleichen Volumen gleich viel Atome enthalten, so folgt, dafs die Atome verschiedener Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben müssen.

Wir wollen nun sehen, in welcher Weise dieser Satz gültig bleibt, wenn man ihn auf die Molecüle zusammengesetzter Gase anwendet.

12. Vergleichen wir zunächst die zusammengesetzten Gase unter einander, z. B. zwei Gase, deren Zusammensetzung nach den Volumenverhältnissen 1 : 1 und 1 : 2 stattgefunden hat, wie Stickstoffoxyd und Stickstoffoxydul.

Bekanntlich nehmen von diesen beiden Gasen solche Mengen, welche gleich viel Sauerstoff enthalten, gleichen Raum ein. Es befinden sich also auch bei diesen Gasen, obwohl die Molecüle des einen aus je zwei und die des anderen aus je drei Atomen bestehen, in gleichen Räumen gleich viel Molecüle, und daraus mufs man weiter schliefsen, dafs auch diese verschiedenartig zusammengesetzten Molecüle in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.

Zu demselben Schlusse kommt man bei den meisten andern zusammengesetzten Gasen, und in den Fällen, welche sich dieser Regel nicht fügen, scheint es mir nicht unmöglich, die Abweichungen darauf zurück zu führen, dafs entweder das betreffende Gas bei der Bestimmung seines Volumens noch nicht weit genug von seinem Condensationspunkte entfernt war, oder dafs die bisher gebräuchliche chemische Formel die Art, wie die Atome zu Molecülen verbunden sind, nicht richtig darstellt.

Vergleicht man dagegen die zusammengesetzten Gase mit den einfachen, so zeigt sich eine unzweifelhafte Abweichung von der vorigen Regel, indem auf ein Atom des einfachen Gases nicht derselbe Raum kommt, wie auf ein Molecül des zusammengesetzten Gases. Wenn sich zwei einfache Gase nach gleichen Volumen verbinden, so findet dabei bekanntlich keine Volumenverminderung statt, während nach jener Regel das Volumen sich im Verhältnifs von 2 : 1 vermindern müfste. Wenn sich ein Volumen eines Gases mit zwei oder drei Volumen eines anderen verbindet, so nimmt die Verbindung zwei Volumen ein, während sie nach jener Regel nur ein Volumen einnehmen dürfte; u. s. f.

13. Indem ich nach einem Erklärungsgrunde für diese merkwürdige Erscheinung, und überhaupt nach einem ge-

meinsamen Gesetze für die Volumenverhältnisse der Gase suchte, bin ich endlich bei folgender Ansicht als der wahrscheinlichsten stehen geblieben, welche ich dem wissenschaftlichen Publikum wenigstens als eine Hypothese, die der weiteren Prüfung werth ist, glaube vorlegen zu dürfen.

Ich nehme an, dafs die Kraft, welche die Entstehung chemischer Verbindungen verursacht, und welche wahrscheinlich in einer Art von Polarität der Atome besteht, auch schon in den einfachen Stoffen wirksam ist, und *dafs auch in diesen mehrere Atome zu einem Molecüle verbunden sind.*

Der einfachste und daher wahrscheinlichste Fall einer solchen Verbindung würde der seyn, dafs zwei Atome ein Molecül bilden, und dieser Fall liefert die Erklärung jener Volumenverhältnisse, welche vorher als von der Regel abweichend angeführt wurden.

Es mögen z. B. gleiche Volumen Sauerstoff und Stickstoff gegeben seyn. Bilden diese Gase eine Mischung, so ist darin eine gewisse Anzahl von Molecülen enthalten, welche entweder aus zwei Atomen Sauerstoff oder aus zwei Atomen Stickstoff bestehen. Denkt man sich nun, dafs die Mischung in eine chemische Verbindung übergeht, so enthält diese eben so viele Molecüle, welche nur anders zusammengesetzt sind, indem jedes aus einem Atom Sauerstoff und einem Atom Stickstoff gebildet ist. Es ist also kein Grund zu einer Volumenänderung vorhanden. Sind dagegen ein Volumen Sauerstoff und zwei Volumen Stickstoff gegeben, so besteht in der Mischung jedes Molecül aus zwei Atomen und in der Verbindung jedes Molecül aus drei Atomen. Die Anzahl der Molecüle hat also durch das Eintreten der chemischen Verbindung im Verhältnifs von 3 : 2 abgenommen, und in demselben Verhältnifs mufste sich daher auch das Volumen verringern.

Es giebt bekanntlich einige einfache Stoffe, welche im gasförmigen Zustande nicht dasjenige Volumen einnehmen, welches man nach ihrem Atomgewichte und nach dem Volumen ihrer Verbindungen erwarten sollte, sondern ein

anderes in den meisten Fällen kleineres, welches zu jenem in einem einfachen Verhältnifs steht. Eine speciellere Betrachtung dieser Stoffe würde hier um so weniger an ihrem Orte seyn, als zwei derselben, Schwefel und Phosphor, auch in anderer Beziehung, durch die Mannichfaltigkeit der Zustände, welche sie annehmen können, ein so auffälliges Verhalten zeigen, dafs man wohl von der Chemie noch besondere Aufschlüsse über diese Körper erwarten darf, welche dann zugleich mit den anderen Unregelmäfsigkeiten vielleicht auch diejenigen des Dampfvolumens erklären. Indessen möchte ich doch an einen Umstand erinnern, der möglicher Weise in einigen Fällen zur Erklärung beitragen kann, nämlich den, dafs die obige Annahme, dafs die Molecüle der einfachen Stoffe aus je *zwei* Atomen bestehen, zwar die einfachste, aber nicht die einzig mögliche ist.

Vergleicht man alle Fälle von einfachen und zusammengesetzten Gasen unter einander, so ist es nicht zu erwarten, dafs man überall sogleich eine vollkommene Uebereinstimmung finde; aber ich glaube, dafs man bei der Unsicherheit, welche über die innere Constitution mancher Körper, besonders solcher von complicirter chemischer Zusammensetzung, noch herrscht, kein zu grofses Gewicht auf einzelne Ausnahmefälle legen darf, und ich halte es für wahrscheinlich, dafs mit Hülfe der über die Molecüle der einfachen Stoffe gemachten Hypothese sämmtliche Volumenverhältnisse der Gase sich auf den Satz zurückführen lassen, *dafs die einzelnen Molecüle aller Gase in Bezug auf ihre fortschreitende Bewegung gleiche lebendige Kraft haben.*

Mathematische Zusätze.

14. Es soll zuerst der Ausdruck abgeleitet werden, welcher angiebt, wie der Druck eines Gases gegen die Gefäfswände von der Bewegung seiner Molecüle abhängt.

Da es auf die Gestalt des Gefäfses nicht ankommt, so wollen wir die Gestalt so wählen, wie es für die Betrachtung am bequemsten ist. Wir nehmen an, das Gefäfs sey

sehr flach, indem zwei ebene parallele Wände sich so nahe gegenüberstehen, dafs ihr Abstand gegen die übrigen Dimensionen des Gefäfses verschwindend klein ist. Dann braucht man die Fälle, in welchen die Molecüle gegen eine der kleinen Seitenwände stofsen, nicht besonders zu berücksichtigen, und kann annehmen, jedes Molecül bewege sich so lange geradlinig fort, bis es entweder gegen ein anderes Molecül, oder gegen eine der grofsen parallelen Wände stöfst. Uebrigens würde die Berücksichtigung der Seitenwände an dem Endresultate gar nichts ändern, und nur die Entwickelung weitläufiger machen.

Betrachten wir eine der beiden grofsen Wände allein, so erleidet diese während der Zeiteinheit eine gewisse Anzahl von Stöfsen, und zwar von Molecülen, deren Bewegungen alle möglichen Richtungen haben können, bei denen überhaupt noch eine Annäherung an die Fläche stattfindet. Es mufs nun zunächst bestimmt werden, wie grofs diese Anzahl von Stöfsen ist, und wie viel davon durchschnittlich auf jede Richtung kommen.

15. Wenn das Gas ein *ideelles* ist, was wir im Folgenden immer voraussetzen wollen, indem wir von den Unregelmäfsigkeiten, welche durch den unvollkommenen Gaszustand entstehen, absehen, so kann man bei der Bestimmung des Druckes, wie es schon Krönig gethan hat, statt die Bewegung ganz so zu betrachten, wie sie wirklich stattfindet, einige Vereinfachungen einführen.

Die Gesammtzahl der Stöfse, welche die Wand erleidet, bleibt ungeändert, wenn man annimmt, dafs sich die Molecüle unter einander in ihrer Bewegung nicht stören, sondern jedes Molecül so lange geradlinig fortfliegt, bis es eine Wand trifft.

Ferner ist es zwar in der Wirklichkeit nicht nöthig, dafs ein Molecül, wie es nach den gewöhnlichen Elasticitätsgesetzen bei elastischen Kugeln an einer vollkommen ebenen Wand seyn müfste, unter demselben Winkel und mit derselben Geschwindigkeit von der Wand zurückfliegt, welche es beim Heranfliegen hatte; nach den Regeln der Wahr-

scheinlichkeit kann man aber annehmen, dafs es eben so viele Molecüle giebt, deren Zurückwerfungswinkel in ein gewisses Intervall, z. B. zwischen 60° und 61°, fällt, als solche, deren Einfallswinkel in dieses Intervall fällt, und auch an der Geschwindigkeit der Molecüle wird im Ganzen genommen durch die Wand nichts geändert. Es kann daher in dem Endresultate keinen Unterschied hervorbringen, wenn man annimmt, dafs für jedes Molecül der Winkel und die Geschwindigkeit der Zurückwerfung gleich denen des Einfalls seyen. Hiernach würde ein Molecül in denselben Richtungen, welche ein Lichtstrahl zwischen ebenen Spiegeln wählt, so oft zwischen den beiden grofsen Wänden hin- und hergehen, bis es einmal eine Seitenwand träfe, von dieser zurückgeworfen würde es eine ähnliche Reihe von Hin- und Hergängen beginnen u. s. f.

Endlich findet in der Wirklickeit gewifs die mannichfaltigste Verschiedenheit in den Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle statt. Bei der Betrachtung aber kann man allen Molecülen eine gewisse mittlere Geschwindigkeit zuschreiben. Diese mittlere Geschwindigkeit mufs, wie aus den folgenden Formeln ersichtlich ist, um einen gleichen Druck zu erhalten, so gewählt werden, dafs die lebendige Kraft aller Molecüle bei der mittleren Geschwindigkeit dieselbe ist, wie bei den wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten.

16. Nach diesen Voraussetzungen kann man leicht angeben, wie oft ein Molecül während der Zeiteinheit gegen die zur Betrachtung ausgewählte Wand stofsen mufs. Nämlich so oft, wie es bei der ihm eigenthümlichen Bewegungsrichtung während der Zeiteinheit von dieser Wand zur anderen und wieder zur ersten zurück fliegen kann. Bezeichnen wir mit h den Abstand der beiden Wände, und mit ϑ den Winkel, welchen die Bewegungsrichtung mit der Normale bildet (welcher Winkel nur von 0 bis 90° gerechnet wird), so ist $\frac{h}{\cos\vartheta}$ die Länge des Weges von der einen Wand zur andern, und folglich, wenn u die Ge-

schwindigkeit des Molecüls bedeutet, die Anzahl der Stöfse gegen die Wand:

$$(1)\quad \frac{u.\cos\vartheta}{2h}.$$

Was die Bewegungsrichtung der einzelnen Molecüle anbetrifft, so müssen wir annehmen, dafs durchschnittlich jede Richtung gleich oft vorkommt. Daraus folgt, dafs die Anzahl der Molecüle, deren Bewegungsrichtungen mit der Normale Winkel bilden, welche zwischen den Werthen ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ liegen, zur ganzen Anzahl der vorhandenen Molecüle in demselben Verhältnisse steht, wie der Flächeninhalt einer Kugelzone, deren Gränzkreise den Winkeln ϑ und $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen, zum Flächeninhalt der Halbkugel, also wie

$$2\pi \sin\vartheta\, d\vartheta : 2\pi.$$

Demnach ist, wenn die ganze Anzahl der vorhandenen Molecüle mit n bezeichnet wird, die Anzahl derer, welche dem Winkelintervall von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen

$$n \sin\vartheta\, d\vartheta,$$

und die Anzahl der von ihnen herrührenden Stöfse:

$$(2)\quad \frac{nu}{2h}\cos\vartheta \sin\vartheta\, d\vartheta.$$

17. Um die Stärke eines Stofses zu bestimmen, mufs die ganze Geschwindigkeit in zwei Componenten zerlegt werden, die eine parallel der Wand, die andere senkrecht darauf. Die erstere wird durch den Stofs nicht geändert, und kommt also bei der Bestimmung der Stärke des Stofses nicht in Betracht, die letztere aber, welche ihrer Gröfse nach durch $u.\cos\vartheta$ dargestellt wird, wird durch den Stofs in die entgegengesetzte verwandelt. Die Wirkung der Wand auf das Molecül besteht also darin, dafs sie ihm in der Richtung der Normale in dem einen Sinne die Geschwindigkeit $u\cos\vartheta$ entzieht, und im anderen Sinne dieselbe Geschwindigkeit mittheilt, oder, was dasselbe ist, dafs sie ihm im letzteren Sinne die Geschwindigkeit $2u.\cos\vartheta$ mittheilt. Daraus ergiebt sich als Gröfse der Bewegung,

welche dem Molecüle mitgetheilt wird, wenn wir die Masse des Molecüls mit m bezeichnen:

$$(3) \quad 2mu.\cos\vartheta.$$

Wenden wir dieses auf alle die Molecüle an, welche dem Winkelintervall von ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ entsprechen, so erhalten wir während der Zeiteinheit

$$\frac{nu}{2h}\cos\vartheta\sin\vartheta\, d\vartheta$$

mal dieselbe Wirkung, und die diesen Molecülen während der Zeiteinheit mitgetheilte Bewegung ist somit:

$$(4) \quad \frac{nmu^2}{h}\cos^2\vartheta.\sin\vartheta\, d\vartheta.$$

Diesen Ausdruck braucht man nur noch von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \frac{\pi}{2}$ zu integriren, um die Bewegung zu erhalten, welche die Wand allen Molecülen, die während der Zeiteinheit gegen sie stofsen, mittheilt, nämlich:

$$(5) \quad \frac{nmu^2}{3h}.$$

Denken wir uns nun die Wand als frei beweglich, so mufs, damit sie durch die Stöfse der Molecüle nicht zurückgetrieben wird, von der andern Seite eine Gegenkraft vorhanden seyn, und zwar kann man sich wegen der grofsen Anzahl der Stöfse und der Schwäche jedes einzelnen die entgegenwirkende Kraft als eine stetige denken. Die Stärke dieser Kraft ist dadurch bestimmt, dafs sie die durch den vorigen Ausdruck dargestellte Bewegung während der Zeiteinheit mufs hervorbringen können. Da nun aber die Gröfse der Bewegung, welche eine Kraft während der Zeiteinheit hervorbringen kann, das Maafs der Kraft selbst ist, so stellt der vorige Ausdruck ohne Weiteres jene Kraft, und somit auch den vom Gase ausgeübten Druck, welchem sie das Gleichgewicht hält, dar.

Nennen wir den Flächeninhalt der Wand α, und den Druck auf die Flächeneinheit p, so ergiebt sich;

$$p = \frac{nmu^2}{3\alpha h}.$$

Das hierin vorkommende Product ah stellt den Rauminhalt des Gefäfses oder das Volumen des Gases dar. Bezeichnen wir dieses mit v, so kommt:

$$(6) \quad p=\frac{nmu^2}{3v}.$$

Zu derselben Formel gelangt man, wenn man, wie es Krönig gethan hat, zur Vereinfachung annimmt, ein Drittel der sämmtlichen Molecüle bewege sich senkrecht zu der betrachteten Wand, und die beiden anderen Drittel nach zwei anderen, der Wand parallelen Richtungen. Indessen hielt ich es doch für zweckmäfsig, die Formel für den Druck ohne diese vereinfachende Annahme abzuleiten.

Schreibt man die letzte Gleichung in der Form:

$$(6_a) \quad \tfrac{3}{2}pv=\frac{nmu^2}{2},$$

so bedeutet die rechte Seite *die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Gasmolecüle* [1]). Da nun nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze, wenn man die absolute Temperatur mit T bezeichnet,

$$pv=T.\text{Const.}$$

ist, so kann man auch schreiben:

$$\frac{nmu^2}{2}=T.\text{Const.}$$

Es ergiebt sich also, was schon weiter oben angeführt wurde, dafs die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der absoluten Temperatur proportional ist.

18. Wir können die gefundenen Gleichungen zunächst zu einem interessanten Schlusse anwenden, nämlich zur

1) Ich nenne, wie es in neuerer Zeit mehrfach geschehen ist, und wie ich selbst es auch in meinen bisherigen Abhandlungen schon gethan habe, nicht das ganze sondern das *halbe* Product aus der Masse und dem Quadrate der Geschwindigkeit die lebendige Kraft, weil man nur bei dieser Definition des Begriffes die mathematischen Ausdrücke, welche eine Arbeit und die ihr entsprechende Vermehrung oder Verminderung der lebendigen Kraft darstellen, ohne Hinzufügung eines Coëfficienten einander gleich setzen kann.

Bestimmung der Geschwindigkeit u, mit welcher sich die einzelnen Gasmolecüle bewegen.

Das Product nm stellt die Masse des ganzen gegebenen Gasquantums dar. Diese dürfen wir aber nicht unmittelbar mit dem Gewichte des Gases als identisch setzen, sondern sie ist das Gewicht dividirt durch die Schwerkraft g. Nennen wir das Gewicht q, so ist

$$nm = \frac{q}{g},$$

und man erhält somit aus der Gleichung (6):

$$(7) \quad u^2 = \frac{3gpv}{q}.$$

Wir wollen nun als Längeneinheit das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm wählen und voraussetzen, es sey ein Kilogramm eines Gases unter dem Drucke von 1 At. oder von 10333^{kgr} auf das Quadratmeter gegeben. Dann ist:

$$g = 9^m,80896$$
$$p = 10333$$
$$q = 1.$$

Zur Bestimmung von v weiſs man nach Regnault, daſs ein Kilogramm atmosphärischer Luft unter dem Drucke von 1 At. und bei der Temperatur des Gefrierpunktes 0,7733 Cubikmeter einnimmt. Folglich ist, wenn ϱ das specifische Gewicht des betrachteten Gases bedeutet, das Volumen des Gases beim Gefrierpunkte

$$\frac{0,7733}{\varrho},$$

und bei der absoluten Temperatur T, wenn wir die absolute Temperatur des Gefrierpunktes zu 273° annehmen,

$$\frac{0,7733}{\varrho} \cdot \frac{T}{273}.$$

Demnach erhält man:

$$u^2 = 3 \,.\, 9,80896 \,.\, 10333 \,.\, 0,7733 \,.\, \frac{T}{273 \,.\, \varrho}$$
$$= 235130 \frac{T}{273 \,.\, \varrho},$$

und somit:

$$(8) \quad u = 485^{m} \sqrt{\frac{T}{273 \cdot \varrho}}.$$

Daraus ergeben sich z. B. folgende für den Gefrierpunkt geltende Zahlen:

für	Sauerstoff	461^{m}
»	Stickstoff	492^{m}
»	Wasserstoff	1844^{m}

Diese Zahlen sind die mittleren Geschwindigkeiten, welche für alle Molecüle zusammen dieselbe lebendige Kraft geben, wie die wirklich stattfindenden Geschwindigkeiten. Dabei ist es aber möglich, dafs die wirklichen Geschwindigkeiten der einzelnen Molecüle sehr bedeutend von dem mittleren Werthe abweichen.

19. Schliefslich wollen wir noch mittelst der gewonnenen Gleichungen untersuchen, *wie sich die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung zu der ganzen in dem Gase vorhandenen lebendigen Kraft, d. h. zu der im Gase vorhandenen Wärme verhält.*

Dabei denken wir uns der Uebereinstimmung wegen die Wärmemenge nicht nach der gewöhnlichen Wärmeeinheit, sondern nach der mechanischen Einheit der lebendigen Kraft, oder was dasselbe ist, nach der Einheit der Arbeit gemessen. Man braucht dazu nur die auf gewöhnliche Weise gemessene Wärmemenge durch das Wärmeaequivalent für die Einheit der Arbeit, welches ich wie früher A nenne, zu dividiren. Die so bestimmte Wärmemenge möge H heifsen.

Bezeichnen wir ferner die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen, oder die wahre specifische Wärme mit c, so ist die Vermehrung der in dem Gasquantum q enthaltenen Wärmemenge bei einer Temperaturerhöhung um dT:

$$dH = \frac{qc}{A} dT.$$

Durch Integration dieser Gleichung erhält man:

$$(9) \quad H = \frac{qc}{A} \cdot T.$$

Eine Constante braucht nicht hinzugefügt zu werden, da, wie früher gesagt, die im Gase vorhandene Wärme der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung, und demnach der absoluten Temperatur proportional ist.

In dieser Gleichung läfst sich der Ausdruck auf der rechten Seite durch einen anderen ersetzen, welcher für die beabsichtigte Untersuchung sehr bequem ist.

Die Wärmemenge, welche man dem Gasquantum q mittheilen mufs, damit seine Temperatur um dT und sein Volumen um dv wächst, wird ausgedrückt durch

$$\frac{qc}{A} dT + p\,dv,$$

worin das erste Glied die Zunahme der vorhandenen Wärme und das zweite die zu Arbeit verbrauchte Wärme darstellt. Wird nun angenommen, dafs die Erwärmung unter constantem Drucke stattfinde, so ist dadurch das Verhältnifs zwischen dT und dv bestimmt. Es ist nämlich allgemein:

$$pv = T \,.\, \text{Const.}$$

Differentiirt man diese Gleichung unter der Annahme, dafs p constant sey, so kommt

$$p\,dv = dT \,.\, \text{Const.},$$

und hieraus kann man die unbestimmt gelassene Constante mittelst der vorigen Gleichung eliminiren, wodurch man erhält:

$$dv = \frac{v}{T} dT.$$

Diesen Werth von dv wollen wir in den obigen Ausdruck einsetzen. Zugleich können wir, wenn c' die specifische Wärme des Gases bei constantem Drucke bedeutet, die ganze dem Gase mitgetheilte Wärmemenge für diesen Fall mit $\frac{qc'}{A} dT$ bezeichnen. Dadurch entsteht die Gleichung

$$\frac{qc'}{A} dT = \frac{qc}{A} dT + \frac{pv}{T} dT,$$

woraus folgt:

$$(10)\quad \frac{q(c'-c)}{A} \,.\, T = pv.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung geht (9) über in:

$$(11)\quad H = \frac{c}{c'-c} \cdot pv.$$

20. Gehen wir nun zu der früher gewonnenen Gleichung (6_a) zurück, und bezeichnen zur Abkürzung die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung mit K, so ist:

$$K = \tfrac{3}{2} pv.$$

Durch Verbindung dieser Gleichung mit der vorigen erhalten wir:

$$(12)\quad \frac{K}{H} = \tfrac{3}{2}\left(\frac{c'}{c} - 1\right).$$

Das Verhältnifs der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung zur ganzen lebendigen Kraft ist also auf das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen zurückgeführt.

Will man die Werthe, welche das Verhältnifs $\frac{K}{H}$ bei verschiedenen Gasen annimmt, unter einander vergleichen, so ist es zweckmäfsig, in die vorige Formel statt der nach der Gewichtseinheit gerechneten specifischen Wärmen die nach der Volumeneinheit gerechneten, welche zum Unterschiede γ und γ' heifsen mögen, einzuführen. Dann lautet die Gleichung:

$$(13)\quad \frac{K}{H} = \tfrac{3}{2} \cdot \frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}.$$

Wenn wir von solchen Abweichungen, welche in dem unvollkommenen Gaszustande ihren Grund haben, absehen, und uns alle Gase im ideellen Zustande denken, so ist, wie ich in meiner Abhandlung »über die bewegende Kraft der Wärme« [1]) nachgewiesen habe, die Differenz $\gamma' - \gamma$ für alle Gase gleich. Somit ist das Verhältnifs $\frac{K}{H}$ *der nach der Volumeneinheit gerechneten wahren specifischen Wärme der Gase umgekehrt proportional.*

Für diejenigen einfachen Gase, welche in Bezug auf ihr Volumen keine Unregelmäfsigkeiten zeigen, und die

1) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 394.

zusammengesetzten, welche bei der Zusammensetzung keine Volumenverminderung erlitten haben, ist γ und somit auch $\frac{K}{H}$ gleich. Bei diesen Gasen ist angenähert:

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1{,}421,$$

und daraus folgt:

$$\frac{K}{H} = 0{,}6315.$$

Für diejenigen zusammengesetzten Gase dagegen, deren Volumen bei der Zusammensetzung abgenommen hat, ist γ gröfser und demgemäfs $\frac{K}{H}$ kleiner, und zwar um so mehr, je kleiner das Volumen der Verbindung im Verhältnifs zu der Summe der Volumen ihrer Bestandtheile ist, wenn die letzteren als sämmtlich gasförmig gedacht werden.

Es bestätigt sich also, was früher gesagt wurde, dafs die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung allein noch nicht die ganze im Gase vorhandene Wärme darstellt, und dafs der Unterschied um so gröfser ist, aus je mehr Atomen die einzelnen Molecüle der Verbindung bestehen. Man mufs daher schliefsen, dafs aufser der fortschreitenden Bewegung der ganzen Molecüle noch andere Bewegungen der Bestandtheile der Molecüle stattfinden, deren lebendige Kraft ebenfalls einen Theil der Wärme ausmacht.

Zürich, den 5. Januar 1857.

II. *Photometrische Untersuchungen;* *von Friedrich Zöllner.*

Um den Grundsatz der theoretischen Photometrie, daſs das Quadrat der Amplitude das Maaſs für die Intensität sey, direct durch das Experiment zu beweisen, construirte ich folgendes Photometer, welches seiner groſsen Einfachheit wegen auch für technische Zwecke geeignet seyn dürfte.

In einer Röhre *AB* (Fig. 1 Taf. IV) ist seitlich bei *C* eine kreisförmige Oeffnung angebracht, welche durch eine mattgeschliffene Glasplatte verschlossen ist. Ebenso ist dieſs an dem bei *A* befindlichen Ende der Röhre der Fall, so daſs die Ebenen der beiden mattgeschliffenen Glasplatten senkrecht zur Ebene des Papiers stehen und die Zeichnung den Längsschnitt des Apparats von oben gesehen darstellt. Bei *D* ist ein auf der Rückseite geschwärzter Polarisationsspiegel angebracht, dessen Ebene ebenfalls senkrecht zu der des Papiers steht, jedoch so, daſs er mit der Axe des Instruments den Polarisationswinkel für Glas bildet. Um diesen Winkel bequem einstellen zu können, ist der Spiegel durch eine auſserhalb des Instruments befindliche Schraube verstellbar.

Fig. 2 Taf. IV, welche den Querschnitt des Apparats darstellt, zeigt diese Vorrichtung. Der in der Zeichnung schraffirte Spiegel läſst sich innerhalb der hervorragenden Messinglappen *m* und *n* verschieben und durch Nachlassen der Mutter *T* in der verlangten Stellung fixiren, indem sich alsdann durch die Federkraft des Messingstückes in *o* die beiden Lappen *m* und *n* zu nähern streben.

Fig. 3 Taf. IV stellt die Seitenansicht des Photometers dar. Es ist aus Holz gefertigt und miſst von *A* bis *B* 3 Decimet., von *C* bis *D* 1 Decimet. Bei *C'* und *E* läſst es sich durch Ausziehen öffnen, so daſs man bequem zu dem Spiegel gelangen kann. Die drei Füſse sind unten mit Messingzwingen versehen, deren jede eine kleine Stahl-

spitze enthält, so dafs der Apparat bei den Beobachtungen in unveränderlicher Entfernung von einer constanten Lichtquelle fixirt werden kann. Der Spiegel ist nun so gestellt, dafs seine senkrechte Kantenlinie bei *G* (Fig. 1 Taf. IV) die Axe des Instruments rechtwinklig schneidet, so dafs diese Linie für ein in *B* befindliches Auge das kreisförmige Gesichtsfeld in zwei gleiche Theile zerlegt und dasselbe als solches ◐ Ansehen bekommt. Läfst man aber nun bei *A* und *C* Licht einfallen, so werden die von *C* kommenden Strahlen, durch den Spiegel reflectirt, als geradlinig polarisirtes Licht in das Auge gelangen, und hierdurch also die linke und in der obigen Figur schraffirte Seite des Gesichtsfeldes erleuchten. Die rechte Hälfte erhält ihr Licht von der bei *A* befindlichen mattgeschliffenen Glasplatte, so dafs also das Gesichtsfeld zur einen Hälfte von reflectirtem und dadurch polarisirtem und zur anderen Hälfte von natürlichem Lichte erleuchtet wird. Die Ocularröhre enthält hinter dem Diaphragma bei *F* (Fig. 1 Taf. IV) eine Linse *E*, die so eingestellt ist, dafs die scharfe Kante des Spiegels, also die Trennungslinie der beiden Hälften im Gesichtsfelde, dem Beobachter als scharf begränzt erscheint. Betrachtet man nun dasselbe durch ein bei *B* eingefügtes Nicol'sches Prisma, so wird man die linke Hälfte durch allmähliches Drehen der Ocularröhre von einem bestimmten und von der bei *C* befindlichen Lichtquelle abhängigen Maximum der Intensität bis zur vollkommenen Dunkelheit abschwächen können. Wird jetzt auch die rechte Seite durch eine Lichtquelle bei *A* erleuchtet, so tritt, wofern beide Lichter gleich gefärbt sind, bei der eben angedeuteten Abschwächung der linken Seite, ein Punkt ein, wo die Intensität des durch den Spiegel polarisirten Lichtes gleich der des von *A* kommenden, natürlichen Lichtes ist. Dieser Punkt macht sich nun dem in *B* befindlichen Auge durch eine fast momentan eintretende optische Täuschung bemerkbar, indem es alsdann nicht im Stande ist die beiden Hälften des Gesichtsfeldes zu unterscheiden und ihm dasselbe

als vollkommen homogen erscheint. Bei der kleinsten Drehung nach rechts oder nach links kommt die Unterscheidbarkeit wieder zum Vorschein. Um nun diese Täuschung, wodurch natürlich die Empfindlichkeit des Instruments bedingt ist, so vollkommen als möglich zu machen, mufs man in Betreff des Spiegels namentlich folgende Punkte berücksichtigen. Es mufs nämlich so gestellt seyn, dafs dem Beobachter immer nur die eine Kante sichtbar ist. Befindet sich in *O* (Fig. 4 und 5 Taf. IV) das Auge, so stellt Fig. 4 die günstige, Fig. 5 die ungünstige Lage des Spiegels dar, indem im letzten Falle dem Auge auch die hintere Kante sichtbar wäre und somit das Gesichtsfeld durch einen schwarzen Streifen in seine beiden Hälften zerlegt würde, wodurch natürlich das Eintreten der optischen Täuschung unmöglich wird. Um ferner die dem Auge sichtbare Kante absolut scharf zu erhalten, mufs man stets diejenige einer frisch zerschnittenen Glasplatte wählen, welche der durch den Diamantschnitt geritzten Fläche abgewendet ist. Durch Beobachtung dieser Vorsicht ist es möglich, die genannte Täuschung auf überraschende Weise herzustellen.

Durch eine an der Ocularröhre befestigte Albidade ist man im Stande an einem dahinter befindlichen Gradbogen den Winkel zu bestimmen, bei dem das homogene Gesichtsfeld eintritt. Wie von selbst verständlich müssen alle Reflexionen im Innern des Instruments sorgfältig vermieden werden und namentlich dürfen sich nicht die beiden erhellten Glasplatten bei *A* und *C* gegenseitig beleuchten, was zu verhindern auch noch bei *H* (Fig. 1 Taf. IV) eine Blendung angebracht ist.

Mit diesem so construirten Photometer wurde nun die Richtigkeit des Satzes: *dafs das Quadrat der Amplitude eines Lichtstrahls das Maafs für seine Intensität sey,* in folgender Weise bewiesen. Die Glasplatten bei *C* und *A* (Fig. 1 Taf. IV) wurden gleichzeitig von zwei Argand'schen Lampen *L* und *L'* erleuchtet. Nach vorhergegangener Rectification des Instruments wurde alsdann durch Drehung des

Nicol das homogene Gesichtsfeld erzeugt und der Winkel φ, bei dem diefs eintrat, notirt. Es war ferner die Entfernung E der Lampe L' von der matten Glasplatte A gemessen. Während nun L in constanter Enfernung von C blieb, wurde der Abstand E der Lampe L' von A geändert, also z. B. in E, wodurch sich auch φ in φ' verwandelte. War nun bei dem Instrumente die Alhidade so gestellt, dafs sie auf 90° zeigte, wenn der Hauptschnitt des Prismas mit der Schwingungsebene des polarisirten Strahls zusammenfiel, so mufsten bei Drehung des Nicols die Amplituden des genannten Strahls im Sinus-Verhältnifs der beobachteten Winkel verändert werden; es mufste also, wofern das aufgestellte Gesetz richtig ist, folgende Proportion statfinden:

$$\frac{E^2}{E_{,}^2} = \frac{\sin^2 \varphi_{,}}{\sin^2 \varphi}.$$

Folgende Tabelle enthält eine nach dieser Formel berechnete Beobachtungsreihe.

Nummer d. Beob.	E Zoll Rhl.	φ	$\frac{E^2_m}{E^2_n}$	$\frac{\sin^2 \varphi_n}{\sin^2 \varphi_m}$	Differenz.
1.	28,50	55° 15′			
			1,280	1,294	+ 0,014
2.	32,25	46° 45′			
			1,082	1,085	+ 0,003
3.	31,00	48° 30′			
			1,033	1,015	− 0,018
4.	30,50	49° 0′			
			1,642	1,653	+ 0,011
5.	23,75	76° 0′			
			1,222	1,237	+ 0,015
6.	26,25	60° 45′.			

Für m und n hat man immer zwei zunächst liegende Beobachtungsnummern zu setzen, die jedoch zur leichteren Uebersicht der Resultate so gewählt sind, dafs das Verhältnifs stets gröfser als 1 wird. Bei den ersten beiden Werthen 1,280 und 1,294 ist also $m = 2$ und $n = 1$, bei den zweiten 1,082 und 1,085 $m = 2$ und $n = 3$ etc.

Von den zahlreichen Beobachtungsreihen, die ich in der obigen Weise angestellt und berechnet habe, und in denen überall die Abweichung nicht 0,019 übersteigt, genügt, wie ich glaube bereits die obige, um die Richtigkeit des angeführten Satzes als unmittelbar durch den Versuch erwiesen, anzunehmen.

Zugleich gestatten die aus den Beobachtungen berechneten Verhältnisse ein Urtheil über die Genauigkeit des Photometers, wobei ich jedoch bemerken mufs, dafs, namentlich was die Gradeintheilung betrifft, das von mir bei jenen Versuchen angewandte Instrument durchaus nicht die wünschenswerthe Genauigkeit besafs. In wie weit man ferner zu der hierbei gemachten Voraussetzung einer unveränderlichen Intensität der beiden Lampen berechtigt ist, ergiebt sich leicht durch die Combination zweier in der Zeit entfernt liegender Beobachtungen, Ich habe hier solche Combinationen aus der obigen Tabelle zusammengestellt.

		Differenz.
$\frac{E^2_3}{E^2_1}=1{,}189$	$\frac{\sin^2\varphi_1}{\sin^2\varphi_3}=1{,}225$	$+0{,}036$
$\frac{E^2_4}{E^2_1}=1{,}146$	$\frac{\sin^2\varphi_1}{\sin^2\varphi_4}=1{,}186$	$+0{,}040$
$\frac{E^2_1}{E^2_5}=1{,}440$	$\frac{\sin^2\varphi_5}{\sin^2\varphi_1}=1{,}395$	$-0{,}045$
$\frac{E^2_1}{E^2_6}=1{,}179$	$\frac{\sin^2\varphi''}{\sin^2\varphi_1}=1{,}126$	$-0{,}053.$

Man sieht also, wie die Differenzen desto gröfser werden, je weiter die combinirten Beobachtungen von einander entfernt sind, ein Umstand, der sich nur aus Intensitätsschwankungen der als constant angenommenen Lichtquellen erklären läfst.

Eine zweite Anwendung von dem in Rede stehenden Photometer machte ich auf die Ermittelung des Lichtentwickelungsgesetzes in einem galvanisch glühenden Platindrahte. Um diefs zu ermöglichen, mufste zuerst der störende Einflufs verschieden gefärbter Lichter beseitigt werden. Das zu diesem Zwecke anzuwendende Mittel ergab sich aus folgender Betrachtung. — Man kann sich die Intensität des

weifsen Lichtes stets in zwei Intensitäten complementar gefärbten Lichtes zerlegt denken. Ist man nun im Stande eine jede dieser beiden Intensitäten für sich zu messen, so wird man durch Summirung der so erhaltenen Maafse, wofern dieselben auf eine gemeinschaftliche Einheit bezogen sind, das Maafs für die Intensität des ursprünglich weifsen Lichtes erhalten. Da nun bei einem glühenden Platindrahte und auch bei allen unsern künstlichen Beleuchtungen die Farbenabweichungen von einem mehr oder weniger ins Weifse übergehenden Gelb nach Roth hinneigen, so wird man am zweckmäfsigsten die zu vergleichenden Lichter in ihre rothen und ihre zu jenen complementären grünen Strahlen zerspalten. Diefs geschah dadurch, dafs man bei der Beobachtung zweier ungleich gefärbter Lichter einmal ein rothes und alsdann ein möglichst complementär grünes Glas vor dem Ocular des Photometers befestigte. Auf diese Weise kam nun wieder die bewufste optische Täuschung eben so schön wie bei ursprünglich gleichgefärbten Lichtern zum Vorschein und es handelte sich jetzt nur noch darum, aus den so beobachteten Winkeln, bei welchen einerseits das rothe und andrerseits das grüne Gesichtsfeld den Neutralisationspunkt zeigte, das Intensitätsverhältnifs der ursprünglich angewandten Lichter zu bestimmen. Bezeichnet man mit ϱ den Winkel unter dem die Täuschung beim rothen, mit χ den Winkel unter dem sie beim grünen Lichte eintrat, so ist die Intensität des aus diesen Strahlen zusammengesetzten weifsen oder gelblichen Lichtes nach dem oben bewiesenen Gesetze gleich:

$$r^2 \sin^2 \varrho + g^2 \sin^2 \chi,$$

wo r und g die Amplitudengröfsen der in der constanten und als Einheit angenommenen Lichtquelle vorhandenen rothen und grünen Strahlen bedeuten. Es mufs also bei Anwendung ein und derselben Lichtquelle das Verhältnifs $\frac{g^2}{r^2}$ ebenfalls ein constantes seyn, und wir werden sehen, wie man bei der Ermittelung des Lichtentwickelungsgesetzes in einem galvanisch glühenden Platindrahte zugleich

dieses Verhältnifs in bestimmten Zahlen ausgedrückt erhält. Es wurde zu diesem Zwecke vor der mattgeschliffenen Platte bei *A* Fig. 1 Taf. IV eine im Innern mit weifsem Papier ausgeklebte Holzkapsel befestigt, die in Fig. 6 Taf. IV im Durchschnitt gezeichnet ist. Durch die hintere Wand *AB* der Kapsel gehen zwei starke Messingdrähte, die bei *P* und *Q* mit Quecksilbernäpfen versehen sind und sich im Innern der Kapsel bis auf 8mm nähern. Die hervorragenden Enden *R* und *S* sind parallel zur Ebene des Papiers aufgeschlitzt und mit den in der Figur angedeuteten Klemmschrauben zur Aufnahme des zu glühenden Platindrahtes versehen. Die Länge des zu diesem Zwecke verwandten Drahtes betrug 8mm, sein Durchmesser etwa 0,1mm. Als galvanische Kette wurde eine Daniell'sche Batterie von drei Elementen angewandt, wobei sich dieselbe nach vielen Versuchen durch die folgende Construction als eine sehr wirksame und zugleich äufserst constante erwies.

In das Innere einer Thonzelle von der besten Sorte, wurde ein Kupfercylinder von ganz dünnem Rollkupfer so eingefügt, dafs letzteres die innere Wandung der Thonzelle unmittelbar berührte. Der Kupfercylinder war besonders an seinem oberen Theile mit einer angemessenen Zahl von Löchern versehen, um die Circulation der gesättigten Flüssigkeitsschichten zu erleichtern. Zur Aufnahme der Klemmschraube war an der einen Kante des Cylinders ein Streifen von stärkerem Kupferblech angenietet. Der ganze Raum im Innern der Thonzelle und des Kupfercylinders wurde nun bis zum Rande mit Kupfervitriolstückchen fest ausgefüttert und alsdann eine gesättigte Lösung dieses Salzes über das Ganze bis zur gehörigen Höhe gegossen. Hierdurch wird bei steter Füllung der Thonzelle mit krystallisirtem Kupfervitriol ein durchweg constanter Sättigungsgrad der Flüssigkeit erhalten, wozu das Hineinhängen eines Florbeutels mit festem Kupfervitriol nicht ausreichend ist. Die Wirkung eines solchen Elements ist im Anfang stets im Zunehmen begriffen, so dafs man an einer eingeschalteten Tangentenboussole schon von 5 zu 5 Mi-

nuten eine deutliche Vermehrung der Stromstärke wahrnehmen kann. Auch zeigte sich ein so construirtes Element bis zu einem gewissen Maximum, je öfter es gebraucht war, desto stärker in seiner Wirkung. Hierbei ist zu bemerken, dafs der Kupfercylinder beim Auseinandernehmen der Batterie stets mit der ganzen Füllung in seiner Thonzelle gelassen wurde, ein Umstand, der sehr wesentlich ist, indem die verstärkte Wirkung eines in der angegebenen Weise construirten Elements einerseits auf den durch die Annäherung des Kupfers an die Thonwandung verminderten Leitungswiderstand, andrerseits auf die Vergröfserung des elektronegativen Metalls durch den elektrolytisch erzeugten, *granulirten* Niederschlag von Kupfer zu beruhen scheint, und gerade dieses letzteren Umstandes wegen ist es unvortheilhaft die Kupfercylinder von ihren Thonzellen zu trennen. Gegen das Zersprengen der letzteren ist man durch die Nachgiebigkeit des angewandten Rollkupfers hinlänglich gesichert. Die Gröfse der Thonzellen in den zu den Glühversuchen angewandten Elementen betrug in der Höhe 15 Centimeter, im Durchmesser 5 Centimeter. Ein Platindraht von den oben angegebenen Dimensionen gerieth durch drei solcher Elemente in das lebhafteste Weifsglühen. Zur Messung der Stromstärke bediente ich mich einer von dem Mechaniker Hrn. Kleiner in Berlin für die physikalische Sammlung des Cölnischen - Realgymnasiums angefertigten Tangentenboussole. Bei dieser Gelegenheit fühle ich mich für die freundliche Bereitwilligkeit, mit der mir die betreffenden Apparate von der genannten Anstalt zu Gebote gestellt wurden, zu dem innigsten Danke verpflichtet.

Die Zusammenstellung der Apparate für die Ermittelung des mehrfach erwähnten Gesetzes zeigt Fig. 7 Taf. IV. *L* bezeichnet wieder die constante und als Einheit bei den Versuchen zu Grunde gelegte Lichtquelle, zu deren Herstellung bei diesen Versuchen eine Moderateurlampe angewandt wurde. *B* stellt die Batterie dar, *T* die Tangentenboussole und *P* und *Q* die beiden gefüllten Quecksil-

bernäpfe, in welche die Polardrähte der Batterie eintauchen. Zur willkührlichen Veränderung der Stromstärke erwies sich der Wheatstone'sche Rheostat zu diesen Versuchen als nicht geeignet und wurde dieselbe daher einfach durch Entfernung der verdünnten Schwefelsäure von dem Zinkcylinder eines der drei Elemente mittelst eines Saughebers bewerkstelligt.

Zuerst wurde nun immer der Ablenkungswinkel δ an der Tangentenboussole beobachtet, dann nach einander die Winkel ϱ und χ gemessen und schliefslich wieder die Tangentenboussole beobachtet. Aus den beiden an der Boussole abgelesenen Winkeln wurde das arithmetische Mittel als der der Wahrheit zunächst liegende Ablenkungswinkel betrachtet. Bezeichnet man die bei einem Ablenkungswinkel δ beobachteten Winkel am Photometer mit ϱ für das rothe und mit χ für das grüne Licht und analog dieser Bezeichnung bei einem Ablenkungswinkel δ_1, die entsprechenden Winkel mit ϱ_1 und χ_1, so hat man die Gleichung:

$$\frac{r\sin^2\varrho + g\sin^2\chi}{r\sin^2\varrho_1 + g\sin^2\chi_1} = \frac{f(\mathrm{tang}\,.\,\delta)}{f.(\mathrm{tang}\,\delta_1)}.$$

Hierin bedeuten nicht wie oben r und g die in der constanten Lichtquelle enthaltenen und znr Einheit angenommenen Amplitudengröfsen, sondern der Einfachheit wegen gleich die zu Einheiten gewählten Intensitäten des rothen und grünen Lichtes. f mag hierin irgend eine Function der Stromstärke bezeichnen. Durch Analogie des von Lenz gefundenen Wärmeentwickelungsgesetzes geleitet, nahm ich an, dafs jene unbekannte Function der Stromstärke das Quadrat derselben sey und setzte daher folgende Gleichung voraus:

$$\frac{r\sin^2\varrho + g\sin^2\chi}{r\sin^2\varrho_1 + g\sin^2\chi_1} = \frac{\mathrm{tang}^2\delta}{\mathrm{tang}^2\delta_1}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{g}{r} = \frac{\sin^2\varrho\,\mathrm{tang}^2\delta_1 - \sin^2\varrho_1\,\mathrm{tang}^2\delta}{\sin^2\chi_1\,\mathrm{tang}^2\delta - \sin^2\chi\,\mathrm{tang}^2\delta_1}.$$

Dieser Werth $\frac{g}{r}$ mufs offenbar, wenn die von der un-

bekannten Function gemachte Voraussetzung richtig ist, stets eine constante Gröfse seyn. Von den hier folgenden Tabellen enthält die erste die durch den Versuch bestimmten Werthe von ϱ, χ und δ, die zweite die aus diesen Beobachtungen berechneten Werthe von $\frac{g}{r}$.

Tabelle 1.

Nummer d. Beobacht.	ϱ	χ	δ
1.	48° 6′	40° 30′	23° 0
2.	44 30	37 30	17 24
3.	39 20	33 0	8 46
4.	42 20	34 45	15 33
5.	43 30	36 30	22 40
6.	43 15	36 0	19 13
7.	36 40	31 0	12 32
8.	37 20	31 30	15 6
9.	38 6	31 54	17 23

Tabelle 2[1]).

Nummern der comb. Beobacht.	$\frac{g}{r}$	Abweichung v. Mittel.
1. 2.	— 1,346	— 0,012
2. 3.	— 1,367	+ 0,009
3. 4.	— 1,334	— 0,024
4. 5.	— 1,449	+ 0,091
5. 6.	— 1,408	+ 0,050
6. 7.	— 1,328	— 0,030
7. 8.	— 1,337	— 0,021
8. 9.	— 1,296	— 0,062
	Mittel 1,358.	

Wenn man aufser den oben angedeuteten Fehlerquellen des Instruments noch berücksichtigt, dafs hiebei nicht

1) Die Combination entfernter liegender Beobachtungen mufs natürlich weit ungünstigere Resultate geben, indem hierbei die Schwankungen des Lampenlichtes schon sehr störend einwirken, wie diefs auch bei aufmerksamer Betrachtung der Tab. 1 ersichtlich ist.

nur die gesammte Lichtentwickelung der angewandten Lampe, sondern auch noch das Verhältnifs der darin enthaltenen rothen und grünen Strahlen als constant vorausgesetzt wurde, so berechtigt die Uebereinstimmung der Werthe von $\frac{g}{r}$ zu der Annahme des folgenden Gesetzes:

Die in einem und demselben Platindrahte durch Galvanismus erzeugten Lichtentwickelungen sind den Quadraten der Stromstärke direct proportional.

Auf den ersten Blick erscheint das negative Vorzeichen, welches bei allen aus den Beobachtungen berechneten Constanten ohne Ausnahme vorhanden ist, sehr auffallend und merkwürdig. Erwägt man jedoch, dafs rothes Licht durch ein complementär grün gefärbtes Glas betrachtet bei richtiger Wahl des Glases selbst bis zur vollkommenen Dunkelheit abgeschwächt werden kann, so läfst sich diese Erscheinung aus den Principien der Undulationstheorie nicht anders erklären, als dafs beim gleichzeitigen Zusammenwirken zweier complementär farbiger Oscillationssysteme auf dieselbe, durch die Richtung des Strahls bedingte Molecularreihe des Aethers eine gegenseitige Schwächung der lebendigen Kraft beider Systeme und im günstigsten Falle Ruhe entsteht, woraus nach dem Begriff zweier Gröfsen mit entgegengesetztem Zeichen unmittelbar folgt, dafs je zwei complementär farbige Oscillationssysteme als Strahlen von entgegengesetzter Intensität aufzufassen sind. Es mufs folglich in dem Verhältnisse $\frac{g}{r}$, als dem Intensitätsverhältnisse zweier solcher Strahlen, nothwendig eine der verglichenen Gröfsen mit negativem Zeichen behaftet seyn, woraus dann natürlich das Negative des ganzen Verhältnisses erhellt. Ein tieferes Eingehen auf diese interessante und für die Theorie des weifsen Lichtes sehr bedeutsame Thatsache würde mich zu weit von dem Gegenstande der vorliegenden Abhandlung entfernen und es mag mir nur gestattet seyn aus einem späteren, über diesen Punkt beabsichtigten Aufsatze schon hier zwei Versuche anzuführen,

von denen der eine die Erzeugung des Weifsen, der andere die des Schwarzen aus Roth und Grün auf eine überraschende Weise zur Anschauung bringt und welche sich ihrer grofsen Einfachheit und gleichzeitigen Sichtbarkeit wegen namentlich für Vorlesungen eignen dürften.

Es wurden in zwei Zauberlaternen von gleicher Gröfse an Stelle der bemalten Gläser in der einen ein grünes in der andern ein complementär rothes Glas befestigt. Hierfür, wie auch beim Photometer benutzte ich die im Handel am gewöhnlichsten vorkommenden durch Chrom und Kupferoxydul gefärbten Glassorten. Die durch die Zauberlaternen erzeugten complementarfarbigen Lichtscheiben fing ich in einem verfinsterten Zimmer durch einen weifsen Papierschirm auf, und sobald nun diese beiden Scheiben durch passende Stellung der Laternen zur Deckung gebracht wurden, sah man auf das unzweideutigste die weifse Farbe des Papiers hervortreten, wie dieselbe beim Kerzenlichte erscheint. Sollte hiebei zufällig die eine oder andere Farbe überwiegen, so ist man durch weiteres Entfernen der betreffenden Laterne sehr leicht im Stande das gewünschte Verhältnifs mit der gröfsten Schärfe herzustellen.

Um nun auch andererseits die Erzeugung der Finsternifs aus denselben Farben zu beweisen (was für die Theorie des oben erwähnten Vorzeichens von Interesse ist), färbe man eine gewisse Menge Terpenthinöl [1]) durch Alkanna roth, eine andere durch Grünspan grün. Nachdem diese so gefärbten Flüssigkeiten filtrirt sind und dadurch den höchsten Grad von Durchsichtigkeit erlangt haben, setze man zu der *grün* gefärbten Lösung *tropfenweis* die rothe und man wird nach einer gewissen Anzahl Tropfen die gemischten Flüssigkeiten vollständig schwarz und un-

1) Auch Alkohol kann angewandt werden. Man hat hierbei den Vortheil, dafs in verhältnifsmäfsig kürzerer Zeit eine Sättigung der Färbung eintritt. Diefs ist namentlich beim Grünspan wesentlich, indem derselbe mehrere Wochen mit dem Terpentinöl in Berührung bleiben mufs, um dem letzteren den gehörigen Grad der Sättigung zu ertheilen.

durchsichtig erblicken [1]). Durch Zusatz von ungefärbtem Terpenthinöl oder durch Filtration kann man sich leicht überzeugen, daſs diese Schwärze nicht etwa von einem entstandenen Niederschlage herrührt, denn man sieht jetzt in demselben Maaſse als die Lösung verdünnt wird, die Durchsichtigkeit wieder zum Vorschein kommen, wobei die Lösung alle Nüancen eines durchsichtigen Grau durchläuft. Diese letztere Erscheinung läſst sich am besten mit derjenigen vergleichen, welche man beim Abschwächen und Verstärken des polarisirten weiſsen Lichtes durch ein Nicol beobachtet. Als Behälter für die Flüssigkeiten wurden zwei gewöhnliche Reagenzgläser angewandt.

Kehren wir nach dieser Abschweifung zu unsern photometrischen Messungen zurück, so liegt es auf der Hand, daſs man an Stelle des rothen und grünen Glases irgend zwei andere complementarfarbige Gläser hätte nehmen können. Alsdann wäre auch der Werth der Constanten ein anderer geworden und wenn die Bedeutung derselben berücksichtigt wird, so ist klar, daſs das oben beschriebene Photometer in Verbindung mit einem galvanisch glühenden Platindrahte und einer Tangentenbussole ein den heutigen Anforderungen entsprechendes *Colorimeter* abgeben muſs. Die Anwendung des Instruments für letzteren Zweck, so wie die Methoden zur leichten Herstellung zweier beliebiger Complementarfarben denke ich in dem oben angedeuteten Aufsatze ausführlich zu behandeln. Ebenso werde ich dort, auf das galvanische Lichtentwickelungsge-

1) Hierbei ist zu bemerken; daſs die rothe Lösung mit einer anderen, durch Gummigutt gelb gefärbten versetzt wurde. Die erforderliche Menge, welche verhältniſsmäſsig eine geringe ist, findet man leicht durch einiges Probiren, indem bei einer zu geringen Quantität statt des Schwarzen ein auſserordentlich tiefes Blau und bei überwiegendem Roth ein tiefes Violett erscheint. — Für das Entstehen des vollkommen Schwarzen bei einer Dicke der Flüssigkeitsschicht, wie sie ein gewöhnliches Reagenzglas gestattet, ist der höchste Sättigungsgrad der grünen Lösung durchaus erforderlich, zu welchem Zwecke, wie schon bemerkt, Alkohol bessere Dienste als Terpenthinöl leistet.

setz gestützt, die Möglichkeit einer unmittelbar darauf beruhenden Lichteinheit auseinandersetzen.

Berlin, im December 1856.

III. *Ueber die Aenderungen, welche die Modification des mittleren Volums gelöster Salzatome durch Aenderungen der Temperatur erleidet; von P. Kremers.*

Die nachfolgende Untersuchung konnte entweder in der Weise durchgeführt werden, dafs wie früher (Bd. 99 S. 435) die Volumina der gelösten Salzatome aus den specifischen Gewichten abgeleitet, oder auch in der Weise, dafs die Volumina unmittelbar gemessen wurden. Ich habe mich für letztere Methode entschieden und zwar einmal, weil sie mir genauer zu seyn schien, dann aber auch, weil sie weit einfacher ist.

Der Apparat, mit Hülfe dessen die Ausdehnung der nachgenannten Salzlösungen gemessen wurde und den die nebenstehende Zeichnung darstellt, ist nicht wesentlich verschieden von dem früher zur Bestimmung der specifischen Gewichte benutzten. Die eine der beiden Capillarröhren ist an das obere Ende des Cylinders angeschmolzen, die andere geht durch das obere Ende hindurch bis in die Nähe des Bodens. In dieser Weise läfst sich der Apparat ebenso leicht füllen, entleeren und trocknen, wie der frühere. Diese Aenderung war nothwendig, weil die Ausdehnung, welche der Apparat selbst durch die Wärme erleidet, bestimmt, derselbe also mit Quecksilber gefüllt und dieses darin ausgekocht werden mufste. Der Apparat wurde von Hrn. Heinr. Geifsler in Bonn angefer-

tigt, von ihm auch mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht, eine Operation, welche bei der bedeutenden Schwere des Cylinders und der Feinheit der Capillarröhren nicht ganz leicht war. Die beiden Capillarröhren waren die besten, welche ich nach langem Suchen fand; sie waren beide bei einer Länge von etwa 29 Centimet. vollständig cylindrisch. Die Theilstriche waren mit dem Demant auf den Röhren angebracht; ihr Abstand betrug nicht ganz 1,2^{mm}, so dafs bequem noch zehntel geschätzt werden konnten. Um die Fehler des Ablesens so weit als thunlich zu vermeiden, waren die Röhren nicht besonders dick, ihr Durchmesser betrug nicht ganz 4^{mm}.

Bei 18°,5 C. enthielten die beiden Röhren die hiernächst folgenden Gewichte Quecksilber:

Röhre *a*.

239,75	Theilstriche	wogen	3,8477 Grm.,	also	1 Theilstrich	= 0,016049
234	»	»	3,7526	»	»	= 0,016037
					Mittel	= 0,016043

Röhre *b*.

243	Theilstriche	wogen	4,4468 Grm.,	also	1 Theilstrich	= 0,018299
235	»	»	4,2940	»	» 1 »	= 0,018272
					Mittel	= 0,018285

Bei derselben Temperatur enthielt der Apparat bis zu den Theilstrichen 96,5 (*a*) und 97 (*b*) an Quecksilber 176,9325 Grm.

Bei 100° C. stand das Quecksilber 159,5 (*a*) u. 163,75 (*b*).

Bei 7°,25 C. stand es bei 87,75 (*a*) und 88 (*b*).

Aus den Beobachtungen 18°,5 und 100° berechnet sich die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers für 1° C. zu 0,00015473, aus denen bei 7°,25 und 100° berechnet sie sich für 1° C. zu 0,00015481, im Mittel also zu 0,00015477. Subtrahirt man dieses Mittel von der wirklichen Ausdehnung des Quecksilbers 0,00018153, wie sie **Regnault** fand, so erhält man für den Ausdehnungscoëfficienten des Glases den mittleren Werth

0,00002676.

Von den Salzlösungen wurden, genau wie es früher bei der Bestimmung der specifischen Gewichte geschah, verschiedene Concentrationsgrade dargestellt und zwar bald mehr bald weniger, je nachdem das Salz löslich war. Diese Lösungen wurden in einem kleinen enghalsigen Kölbchen bis zum Kochen erhitzt und während dreier Minuten in lebhaftem Sieden erhalten [1]); darauf wurden sie ganz heifs in den Ausdehnungsapparat eingesogen. Der Apparat wurde alsdann in ein Kochgefäfs gebracht, wie man es zur Bestimmung der Thermometer gebraucht. Während er hier von den Dämpfen des siedenden Wassers längere Zeit hindurch ganz umspült wurde, konnte von der Salzlösung ganz bequem so viel entfernt werden, dafs sie bei 100° in jeder Röhre in der Nähe des höchsten Theilstrichs stand. Nachdem diefs geschehen, wurden die beiden Spitzen zugeschmolzen. Der Apparat erkaltete in dem Kochgefäfs ganz langsam, so dafs an den Wandungen der Capillarröhren keine merkliche Spur von der Salzlösung zurückblieb. Insofern die Luftmassen, welche über den beiden Flüssigkeitssäulen sich befanden, ziemlich gleich waren, traten diese auch ziemlich gleichmäfsig zurück. Nur in einigen wenigen Fällen mufste das Niveau der beiden Flüssigkeitssäulen, wenn es bei niederen Temperaturgraden etwas weit auseinander stand, durch Erwärmen des oberen Theiles einer der beiden Röhren etwas verändert werden.

Die Bestimmungen bei 0° geschahen in schmelzendem Eise, die andern in einer Rührvorrichtung, deren Wassercylinder 12 Centimet. Durchmesser und 40 Centimet. Höhe hatte. Der Cylinder war noch von einem 6 Centimeter dicken Mantel von Baumwolle umgeben. Anfänglich suchte ich dem Wasser genau die Temperaturen 30°, 40°, 50° etc.

1) Da die Hauptmasse der Luft schon vor dem beginnenden Sieden entweicht, so konnten wohl nur noch Spuren zurückbleiben. Diese konnten sowohl während der Apparat längere Zeit ausgekocht wurde, als auch während über der Salzlösung ein luftverdünnter Raum war, entweichen. Am Schlusse der Versuche habe ich wenigstens nie eine Luftblase bemerkt.

zu geben; es war diefs leicht bei niederen, doch ziemlich schwer bei höheren Temperaturen. Ich zog es daher später vor, in folgender Weise zu verfahren: Das Wasser wurde erhitzt bis in die Nähe eines jener Grade, darauf wurde die unter dem Wassercylinder befindliche Wärmequelle so geschwächt, dafs die Temperatur des Wassers bei fortwährendem Rühren ganz dicht bei einem jener Grade constant blieb. Durch Verschieben der Lampe, so wie durch mehr oder weniger rasches Rühren liefs sich ziemlich bequem während einer viertel Stunde die Temperatur constant erhalten.

Zu Anfang der Versuchsreihe, also bei der zunächst über 0° liegenden Temperatur, blieb der Apparat etwa eine halbe Stunde in dem Wassercylinder; bei jeder höhern Temperatur eine viertel Stunde. Da der Apparat immerfort im Wassercylinder blieb, mit diesem also gleichmäfsig erwärmt wurde, so war, wie ich mich überdiefs auch leicht überzeugen konnte, diese Zeit vollständig ausreichend. Der Apparat wurde soweit vom Wasser umspült, dafs eben nur die Enden der Flüssigkeitssäulen hervorragten. Damit aber bei höheren Temperaturen nicht ein Theil der obern Flüssigkeitsschichten verdampfen und sich an den höheren Theilen der Capillarröhren ansetze, so ragten die beiden Flüssigkeitssäulen während der ersten 10 Minuten um etwa 5 Centimeter aus dem Wasser hervor und wurde erst zu Anfang der letzten 5 Minuten der Apparat soweit hinuntergelassen, dafs der Stand der beiden Flüssigkeitssäulen eben noch deutlich abgelesen werden konnte. Als solcher wurde immer der tiefste Punkt des Meniskus notirt.

Die Temperaturen von 0° bis 19°,5 C. inclusive mafs ich mit einem ganz feinen Thermometer, welches ich bereits vor langer Zeit von Hrn. Geifsler erhalten und das seinen Nullpunkt nicht mehr ändert. Jeder Grad ist in zwanzig Theile eingetheilt und ich habe es von Grad zu Grad mit dem Normalthermometer des Hrn. Geifsler verglichen. Die höhern Temperaturen mafs ich anfänglich (bei KCl und $NaCl$) mit einem Thermometer, welches nur in

Fünftel-Grade eingetheilt ist [1]), später (bei Li Cl und Ba Cl) konnte ich das Normalthermometer des Hrn. Geifsler benutzen, ein Instrument, welches mit der gröfsten Sorgfalt angefertigt ist und welches Zehntel-Grade angiebt.

Indem die beiden letztgenannten Thermometer den verschiedensten Temperaturen ausgesetzt wurden, änderten sich fortwährend deren Nullpunkte. Auf diesen Umstand wurde so viel als möglich Rücksicht genommen, indem gleich nach jeder Temperaturbestimmung die beiden Thermometer mit dem erstgenannten verglichen wurden.

Die drei Salze, deren wässerige Lösungen ich zunächst untersuchte, waren K Cl, Na Cl und Li Cl. Alle drei Lösungen wurden nach ein und derselben Methode analysirt, nämlich durch Abdampfen in einem heifsen Luftstrome, wie es früher (Bd. 95 S. 118) beschrieben. Das Chlorkalium wurde mehrmals umkrystallisirt und zwar in der Weise, dafs zweimal die zuerst angeschossenen Krystalle und auch zweimal die Mutterlauge entfernt wurde. Dieses gereinigte Salz enthielt keine Schwefelsäure und liefs sich auch mit antimonsaurem Kali keine Spur Natron nachweisen.

Die Räume, wie ich sie beobachtet, sind hiernächst angegeben:

1. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 33,7 Gewichtstheile oder 45,1 Atome K Cl enthielt.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
9°,75 C.	55,75	36	60°	152,5	135,5
19 ,5	71,25	51	70	176,5	160,25
30	90	70,75	80	201,75	186,75
40	109,5	90,75	90	219	222,75
50	130,5	112,5	98 ,4	241	250

2. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 33,4 Gewichtstheile oder 44,8 Atome K Cl enthielt.

1) Dieses Thermometer war mit genanntem Normalthermometer verglichen worden.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
6° C.	35	19,5	50°	116,75	100,75
19 ,5	56,25	40,75	70	163	147,75
30	75,5	59,75	100 ,2	246	230
40	95,75	79			

3. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 16,8 Gewichtstheile oder 22,4 Atome KCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
7°,4 C.	17,75	30,25	59°,8	114,75	125,5
19 ,5	33,5	46	69 ,6	140	150
30	51,75	62,75	80	169,75	178
40	70	82	90 ,3	200	209
49 ,7	90,5	102	100 ,1	233,5	240

Nach diesem Versuche zeigte der Apparat einen kleinen Rifs im Cylinder. Es wurde ein neuer Cylinder angeschmolzen, wobei denn die beiden Capillarröhren an den untern Enden etwas schadhaft wurden; sie konnten nicht mehr bis Null, sondern nur noch bis etwa zum Theilstrich 5 benutzt werden. Die Röhre *a* hatte sich überdiefs von dem Theilstrich 5 bis zum Theilstrich 30 etwas verengt. So weit ich unterscheiden konnte, war diese Verengung ganz gleichmäfsig und betrug $\frac{1}{60}$ des ursprünglichen Volums. Hiernach enthält jeder dieser Theilstriche bei 18°,5 C. nur noch 0,015776 Grm. Quecksilber. Der Apparat wurde wieder mit Quecksilber gefüllt und ausgekocht. Er enthielt bei der Temperatur 18°,5 C. bis zu den Theilstrichen 103,5 (*a*) und 101,75 (*b*) an Quecksilber 181,6731 Grm. Bei 100° C. stand das Quecksilber bei den Theilstrichen 169,75 (*a*) und 168,5 (*b*). Hieraus berechnet sich die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers für 1° C. zu 0,00015421 und wird diese subtrahirt von der oben angeführten wirklichen Ausdehnung, so erhält man als Ausdehnungscoëfficienten des Glases den Werth

0,00002732.

Mit diesem neuen Apparate habe ich die folgenden Beobachtungen gemacht:

4. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 23,2 Gewichtstheile oder 31,1 Atome KCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
1° C.	51	40,75	49°,7	135	128,75
10	62,75	52,25	59 ,8	158	153,75
19 ,5	76,75	67	69 ,8	182,5	180,5
30 ,5	96	87,5	80 ,1	209,75	210,75
39 ,7	113,75	106			

5. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 22,5 Gewichtstheile oder 30,1 Atome KCl enthielt. Da deren Ausdehnung gröſser schien als das calibrirte Volum der Röhren, so wurde sie zunächst für die niederen Temperaturen untersucht.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
1°,1 C.	25,75	12,5	39°,7	86,66	77,5
10 ,1	36,25	25	49 ,9	107,66	100,66
19 ,5	50,33	39	60 ,1	130,9	126
29 ,7	67,75	57,33	70 ,2	155,5	153,33

Hierauf wurde von der Salzlösung so viel entfernt, daſs auch die Volume bei den höhern Temperaturen konnten beobachtet werden.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
69°,9 C.	125,5	119,5	89°,9	179	179
80 ,2	153	148,66	99 ,9	206	214

6. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 17,9 Gewichtstheile oder 24 Atome KCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
3°,1 C.	19,33	18,66	60°,1	122,75	124,5
10	27,2	27	69 ,9	147,5	150,75
19 ,5	40,75	40,4	80	175	179,75
30 ,3	59	59	89 ,8	205	209
39 ,9	77,66	77,5	100	240	241,75
50 ,1	99,1	100			

Nach diesem Versuche zeigte der Apparat wieder einen kleinen Riſs im Cylinder. Dieser wurde mittelst der Stich-

flamme zugeschmolzen und darauf das Volum des Apparats wieder bestimmt. Er enthielt bei 18°,5 C. bis zu den Theilstrichen 82 (*a*) und 78,5 (*b*) an Quecksilber 180,2728 Grm. Der letztgenannte Ausdehnungscoëfficient des Glases wurde beibehalten, da der Cylinder nur an einer Stelle etwas geglüht war und die Aenderungen, welche dadurch in der Ausdehnung des Glases hervorgerufen werden, nach Plücker und Geifsler [1]) solche Minima sind, dafs sie hier vernachlässigt werden können.

Mit diesem Apparate wurden folgende Beobachtungen angestellt.

7. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 11,2 Gewichtstheile oder 15 Atome KCl enthielt.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
3°,2 C.	18,75	32,66	60°	119,66	128,9
10 ,6	25,66	39,33	70 ,3	148	155,8
19 ,5	36,6	50	80	177,2	183,5
30 ,3	54	66,66	90	209,75	214
39 ,7	72,1	83,7	99 ,5	244,5	245,5
50 ,1	94,75	105,5			

8. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 5,2 Gewichtstheile oder 5 Atome KCl enthielt.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
4° C.	11,75	23,33	59°,8	103,1	111,25
10	14,75	27	70 ,1	132	138,5
19 ,5	24	35,75	80	162,75	167
30 ,2	39,2	50,5	90	198	198,1
40 ,2	57,5	67,9	100 ,2	236,5	234
50	78,8	88			

Das Chlornatrium, welches demnächst untersucht wurde, war ein ganz reines Salz. Es liefs sich darin weder Gyps, noch auch Magnesia oder Kali oder Eisen nachweisen, daher es denn auch nicht weiter umkrystallisirt wurde.

1. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 31,4 Gewichtstheile oder 53,6 Atome NaCl enthielt.

1) Pogg. Ann. Bd. 86, S. 263.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
10° C.	7	14,25	59°,8	121,6	125,9
19 ,5	26,6	33,5	69 ,8	148,33	151,9
30 ,1	49,66	56,25	79 ,9	176,4	179
39 ,8	72	78	90	206	208
50 ,2	97	102,5	99 ,9	236	237

2. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 26,3 Gewichtstheile oder 45 Atome NaCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
5°,9 C.	6,25	13	60°	126,1	131,9
10 ,1	14,25	20,75	70	152,66	158
19 ,5	32,5	39,25	80 ,2	181	186,5
30 ,1	55	61,66	90 ,2	210,2	215,66
39 ,9	77	83,25	100 ,1	240	248
49 ,8	100,33	106,66			

3. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 20,5 Gewichtstheile oder 35,1 Atome NaCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
9°,9 C.	13,66	17	60°,2	123	125,75
19 ,5	30,9	34,75	70	149,4	151,75
30	52	55,9	79 ,9	177,2	180
40	74	77,25	89 ,8	207,33	209,33
50 ,1	97,66	100,66	99 ,7	239	240,66

4. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 15,4 Gewichtstheile oder 26,3 Atome NaCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	3,25	7,66	59°,8	122,5	125,5
10	18	21 9	69 ,9	150	152,66
19 ,5	33,7	37,6	80	178,9	182
30 ,1	54	57,5	90	209	213
40	75	78	99 ,7	240	245,5
49 ,9	97,66	100,9			

5. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 10 Gewichtstheile oder 17,1 Atome NaCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	7,5	10	59°,9	111,33	124,9
10	20	20	70	140,5	151,33
19 ,5	23,6	42,2	80 ,2	171,33	180
30 ,1	42,66	60,33	90 ,3	204,33	211
40	62,75	79,66	100 ,2	240	243,5
50 ,1	86,33	101,33			

6. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 4,7 Gewichtstheile oder 8,1 Atome NaCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	12,9	21	59°,9	110	115,75
9 ,9	19	27	70 ,2	139	143,4
19 ,5	29,25	37	80	168,8	172,33
30 ,1	45	52,66	90 ,2	204	204,75
40 ,1	64	70,75	100 ,2	240	240,33
49 ,9	85,33	91,6			

Das Chlorlithium wurde aus reinem kohlensaurem Lithon und reiner Salzsäure dargestellt.

1. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 55,8 Gewichtstheile oder 133 Atome LiCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
10°,1 C.	104	102,2	60°	172,9	172
19°,5	116	114,1	80	204,5	204,9
40	143,75	142,2	99°,8	239	240,1

2. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 24 Gewichtstheile oder 57,2 Atome LiCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	77,1	77,66	60°,1	156,66	157,33
10	86	86,5	70	175,1	176
19 ,5	96	96,6	80 ,2	196	196,4
30 ,1	109,3	109,9	90 ,1	217,5	218
39 ,9	123,1	123,9	100 ,1	240	242,5
50 ,1	139,4	139,9			

3. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 19,8 Gewichtstheile oder 47,2 Atome LiCl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	73,5	66,9	59°,9	153,1	147,75
10 ,1	82	75	70 ,1	173	168,5
19 ,5	91,75	85	80 ,1	193,75	190,5
30 ,1	105	98,33	90	215,5	214,5
40	119,4	112,9	99,6	238	239
50 ,1	135,75	129,75			

4. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 13,5 Gewichtstheile oder 32 Atome Li Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	56,4	60	59°,9	138,5	142,4
10	63,5	67,1	70 ,1	161	164,6
19 ,5	73	76,6	80	185,25	187,5
30 ,1	86,2	90,1	90 ,1	211,5	213,5
40 ,1	101,5	105,4	100 ,7	240	244,5
49 ,9	118,8	122,8			

5. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 9 Gewichtstheile oder 21,5 Atome Li Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0° C.	51,6	41,2	60°	133,5	125,33
9 ,9	57	46,8	70 ,1	156,5	149,9
19 ,5	65,75	55,9	80	181,5	175,6
30 ,1	79	69,6	90	209	204,33
40 ,1	94,4	85,6	100 ,5	240	237,5
50	112,5	104			

6. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 4,4 Gewichtstheile oder 10,4 Atome Li Cl enthielt.

Temp.	a	b	Temp.	a	b
0°	35,66	42,33	59°,9	118,66	123,5
9 ,9	38,5	45,66	70	144,9	148,8
19 ,5	46,33	53,3	80	174	176
30 ,1	59,5	66,5	90	205	206,7
39 ,9	75,66	82	100 ,5	240	243
50	95,66	101,6			

Da das Atom Ba Cl weit weniger löslich ist, als jedes der beiden Atome Sr Cl und Ca Cl; auch weniger löslich als die entsprechenden Atome der Magnesia und der Alkalien, so wurde das käufliche Chlorbarium zweimal um-

krystallisirt. Der Salzgehalt der Lösungen wurde aus der mittelst reiner Schwefelsäure erhaltenen schwefelsauren Baryterde berechnet. Dabei wurde auch das saure Filtrat abgedampft und der Rückstand, wenn es auch immer nur Spuren waren, mit in Rechnung gebracht.

1. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 35,3 Gewichtstheile oder 34 Atome BaCl enthielt.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
10°,1 C.	27,5	22,33	59°,9	131	126,6
19 ,5	43,75	39	70	156,75	152,66
30 ,1	64,25	59,6	80 ,1	183,5	180
40 ,1	85,25	80,4	90	211,4	209,2
50	107,4	102,75	99 ,4	240	237,5

2. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 24,2 Gewichtstheile oder 23,3 Atome BaCl enthielt.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	12,7	20	60°,1	126	131,33
10	25,1	33,2	70	151,9	157
19 ,5	39,9	47,66	80	180,5	184,5
30 ,1	58,8	66,66	90	210,66	214,5
40 ,1	79	86,25	99 ,8	240	247,75
50	101,1	107,9			

3. Eine Lösung, welche neben 100 Gewichtstheilen Wasser 11,7 Gewichtstheile oder 11,2 Atome BaCl enthielt.

Temp.	*a*	*b*	Temp.	*a*	*b*
0° C.	22,7	23,6	59°,9	120,5	122
10	30	31	70	148	148,66
19 ,5	41	41,9	80	176,9	178,25
30	57	57,9	90	209	210
40	75,5	76,1	100 ,1	240	247,5
50	96,66	97,7			

Da nicht alle Ausdehnungscurven der vorgenannten Salzlösungen bis 0° hinunter verfolgt werden konnten, so wurde, was für die nachfolgenden Berechnungen am bequemsten war, das Volum bei 19°,5 C. als Einheit angenommen. Es berechnen sich alsdann für die anderen Temperaturen die in der folgenden Tabelle angeführten Volumina. In die-

ser Tabelle ist den einzelnen Columnen überschrieben *die Anzahl der wasserfreien Salzatome*, welche in den Lösungen neben 100 Gewichtstheilen Wasser enthalten ist [1]).

KCl

7		15		22,4		24	
4° C.	0,99722	3°,2	0,99620			3°,1	0,99544
10	0,99803	10,6	0,99769	7°,4	0,99659	10	0,99717
19,5	1,00000	19,5	1,00000	19,5	1,00000	19,5	1,00000
30,2	1,00316	30,3	1,00356	30	1,00371	30,3	1,00382
40,2	1,00686	39,7	1,00717	40	1,00766	39,9	1,00763
50	1,01110	50,1	1,01171	49,7	1,01189	50,1	1,01212
59,8	1,01593	60	1,01661	59,8	1,01683	60,1	1,01700
70,1	1,02160	70,3	1,02218	69,6	1,02197	69,9	1,02215
80	1,02755	80	1,02789	80	1,02791	80	1,02784
90	1,03417	90	1,03419	90,3	1,03419	89,8	1,03377
100,2	1,04159	99,5	1,04078	100,1	1,04077	100	1,04051

30,1		31,1		44,8		45,1	
1°,1	0,99461	1°	0,99455				
10,1	0,99706	10	0,99700	6°	0,99548	9°,75	0,99676
19,5	1,00000	19,5	1,00000	19,5	1,00000	19,5	1,00000
29,7	1,00370	30,5	1,00409	30	1,00403	30	1,00405
39,7	1,00771	39,7	1,00779	40	1,00816	40	1,00818
49,9	1,01222	49,7	1,01225	50	1,01262	50	1,01263
60,1	1,01716	59,8	1,01710			60	1,01730
70,2	1,02241	69,8	1,02226	70	1,02229	70	1,02234
80,2	1,02801	80,1	1,02802			80	1,02767
89,9	1,03372					90	1,03326
99,9	1,04001			100,2	1,03928	98,4	1,03832

NaCl

8,1		17,1		26,3	
0° C	0,99639	0° C.	0,99475	0° C.	0,99371
9,9	0,99781	10	0,99715	10	0,99674
19,5	1,00000	19,5	1,00000	19,5	1,00000
30,1	1,00330	30,1	1,00385	30,1	1,00415
40,1	1,00714	40	1,00790	40	1,00840
49,9	1,01145	50,1	1,01251	49,9	1,01305
59,9	1,01641	59,9	1,01743	59,8	1,01806
70,2	1,02213	70	1,02303	69,9	1,02358
80	1,02803	80,2	1,02901	80	1,02945
90,2	1,03479	90,3	1,03543	90	1,03560
100,2	1,04193	100,2	1,04222	99,7	1,04197

1) Wie aus den für KCl angegebenen Werthen hervorgeht, überschreiten die Fehler bei niederen Temperaturen nicht die letzte Decimale, was

35,1		45		53,6	
		5°,9 C.	0,99462		
9°,9 C.	0,99640	10 ,1	0,99624	10° C.	0,99604
19 ,5	1,00000	19 ,5	1,00000	19 ,5	1,00000
30	1,00435	30 ,1	1,00460	30 ,1	1,00469
40	1,00878	39 ,9	1,00905	39 ,8	1,00918
50 ,1	1,01358	49 ,8	1,01381	50 ,2	1,01422
60 ,2	1,01870	60	1,01898	59 ,8	1,01909
70	1,02400	70	1,02431	69 ,8	1,02443
79 ,9	1,02965	80 ,2	1,03005	79 ,9	1,03000
89 ,8	1,03563	90 ,2	1,03592	90	1,03591
99 ,7	1,04195	100 ,1	1,04218	99 ,9	1,04184

Li Cl

10,4		21,5		32	
0° C.	0,99739	0° C.	0,99671	0° C.	0,99630
9 ,9	0,99826	9 ,9	0,99803	10	0,99793
19 ,5	1,00000	19 ,5	1,00000	19 ,5	1,00000
30 ,1	1,00282	30 ,1	1,00287	30 ,1	1,00284
39 ,9	1,00611	40 ,1	1,00615	40 ,1	1,00603
50	1,01018	50	1,00991	49 ,9	1,00960
59 ,9	1,01474	60	1,01423	59 ,9	1,01362
70	1,01994	70 ,1	1,01906	70 ,1	1,01816
80	1,02560	80	1,02418	80	1,02291
90	1,03178	90	1,02983	90 ,1	1,02817
100 ,5	1,03890	100 ,5	1,03627	100 ,7	1,03414

47,2		57,2		133	
0° C.	0,99601	0° C.	0,99588		
10 ,1	0,99786	10	0,99783	10°,1 C.	0,99748
19 ,5	1,00000	19 ,5	1,00000	19 ,5	1,00000
30 ,1	1,00282	30 ,1	1,00281		
40	1,00584	39 ,9	1,00572	40	1,00585
50 ,1	1,00928	50 ,1	1,00906		
59 ,9	1,01291	60 ,1	1,01263	60	1,01197
70 ,1	1,01706	70	1,01643		
80 ,1	1,02140	80 ,2	1,02062	80	1,01863
90	1,02604	90 ,1	1,02498		
99 ,6	1,03078	100 ,1	1,02973	99 ,8	1,02576

allerdings bei höhern Temperaturen mitunter vorkommen mag. Da die Lösungen von KCl zuerst untersucht wurden, so werden die Fehler bei den folgenden jedenfalls nicht größer seyn.

BaCl

11,2		23,3		34	
0° C.	0,99597	0° C.	0,99423		
10	0,99764	10	0,99695	10°, 1C.	0,99659
19 ,5	1,00000	19 ,5	1,00000	19 ,5	1,00000
30	1,00336	30 ,1	1,00392	30 ,1	1,00423
40	1,00715	40 ,1	1,00801	40 ,1	1,00852
50	1,01152	50	1,01247	50	1,01305
59 ,9	1,01642	60 ,1	1,01737	59 ,9	1,01788
70	1,02188	70	1,02258	70	1,02313
80	1,02777	80	1,02823	80 ,1	1,02859
90	1,03416	90	1,03427	90	1,03435
100 ,1	1,04105	99 ,8	1,04056	99 ,4	1,04006

Wenn man, was bei ganz kleinen Distanzen zulässig ist, die vorstehenden Werthe durch einfache Proportion interpolirt, so berechnen sich für die nebenstehenden Temperaturen folgende Volumina:

KCl

	7	15	22,4	24
10° C.	0,99803	0,99757		0,99717
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
30	1,00309	1,00344	1,00371	1,00371
40	1,00678	1,00729	1,00766	1,00768
50	1,01110	1,01167	1,01203	1,01208
60	1,01604	1,01661	1,01693	1,01695
70	1,02154	1,02200	1,02220	1,02221
80	1,02755	1,02789	1,02791	1,02784
90	1,03417	1,03419	1,03399	1,03390
100	1,04144	1,04113	1,04070	1,04051

	30,1	31,1	44,8	45,1
10° C.	0,99703	0,99700		0,99684
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
30	1,00381	1,00389	1,00403	1,00405
40	1,00783	1,00791	1,00816	1,00818
50	1,01227	1,01239	1,01262	1,01263
60	1,01711	1,01720		1,01730
70	1,02231	1,02237	1,02229	1,02234
80	1,02789	1,02797		1,02767
90	1,03378			1,03326
100	1,04008		1,03916	1,03929

NaCl

	8,1	17,1	26,3	35,1	45	53,6
0° C.	0,99639	0,99475	0,99371			
10	0,99783	0,99715	0,99674	0,99644	0,99620	0,99604
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
30	1,00327	1,00381	1,00410	1,00435	1,00456	1,00464
40	1,00710	1,00790	1,00840	1,00878	1,00910	1,00928
50	1,01150	1,01246	1,01309	1,01353	1,01391	1,01412
60	1,01646	1,01748	1,01817	1,01860	1,01898	1,01919
70	1,02201	1,02303	1,02364	1,02400	1,02431	1,02454
80	1,02809	1,02889	1,02945	1,02971	1,02993	1,03006
90	1,03466	1,03524	1,03560	1,03576	1,03581	1,03591
100	1,04179	1,04209	1,04217	1,04214	1,04211	1,04190

LiCl

	10,4	21,5	32	47,2	57,2	133
0° C.	0,99739	0,99671	0,99630	0,99601	0,99588	
10	0,99828	0,99805	0,99793	0,99784	0,99783	0,99746
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
30	1,00278	1,00284	1,00280	1,00279	1,00278	
40	1,00614	1,00611	1,00599	1,00584	1,00575	1,00585
50	1,01018	1,00991	1,00964	1,00924	1,00903	
60	1,01479	1,01423	1,01366	1,01295	1,01259	1,01197
70	1,01994	1,01901	1,01811	1,01701	1,01643	
80	1,02560	1,02418	1,02291	1,02136	1,02053	1,01863
90	1,03178	1,02983	1,02811	1,02604	1,02494	
100	1,03856	1,03596	1,03375	1,03098	1,02968	1,02583

BaCl

	11,2	23,3	34
0° C.	0,99597	0,99423	
10	0,99764	0,99695	0,99655
19 ,5	1,00000	1,00000	1,00000
30	1,00336	1,00388	1,00419
40	1,00715	1,00797	1,00847
50	1,01152	1,01247	1,01305
60	1,01647	1,01732	1,01793
70	1,02188	1,02258	1,02313
80	1,02777	1,02823	1,02853
90	1,03416	1,03427	1,03435
100	1,04098	1,04069	1,04043

Aus den Zahlen der vorstehenden Tabelle wurden die hiernächst angegebenen Volumina, welche 10, 20, 30 oder 40 in je 100 Gewichtstheilen Wasser gelöste *Salzatome*

bei den nebenstehenden Temperaturen einnehmen, mittelst graphischer Interpolation abgeleitet.

K Cl

	10	Diff.	20	Diff.	30	Diff.	40	Diff.
10° C.	0,99785	— 51	0,99734	— 31	0,99703	— 16	0,99687	
19 ,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	
30	1,00323	39	1,00362	21	1,00383	14	1,00397	
		377		393		402		410
40	1,00700	55	1,00755	30	1,00785	22	1,00807	
		433		436		445		448
50	1,01133	58	1,01191	39	1,01230	25	1,01255	
		493		491		483		472
60	1,01626	56	1,01682	31	1,01713	14	1,01727	
		547		531		520		509
70	1,02173	40	1,02213	20	1,02233	3	1,02236	
		594		577		561		546
80	1,02767	23	1,02790	4	1,02794	— 12	1,02782	
		653		615		585		565
90	1,03420	— 15	1,03405	— 26	1,03379	— 32	1,03347	
		714		678		638		607
100	1,04134	— 51	1,04083	— 66	1,04017	— 63	1,03954	

Na Cl

	10	Diff.	20	Diff.	30	Diff	40	Diff.
0° C.	0,99597	— 161	0,99436					
		168		265				
10	0,99765	— 64	0,99701	— 40	0,99661	— 30	0,99631	
19 ,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	
30	1,00342	48	1,00390	31	1,00421	25	1,00446	
		388		416		436		449
40	1,00730	76	1,00806	51	1,00857	38	1,00895	
		445		462		471		478
50	1,01175	93	1,01268	90	1,01328	45	1,01373	
		498		506		508		507
60	1,01673	101	1,01774	62	1,01836	44	1,01880	
		553		551		544		536
70	1,02226	99	1,02325	55	1,02380	36	1,02416	
		600		583		576		567
80	1,02826	82	1,02908	48	1,02956	27	1,02983	
		656		628		611		595
90	1,03482	54	1,03536	31	1,03567	11	1,03578	
		705		677		650		635
100	1,04187	26	1,04213	4	1,04217	— 4	1,04213	

LiCl

	10	Diff.	20	Diff.	30	Diff.	40	Diff.
0° C.	0,99742	— 65	0,99677	— 41	0,99636	— 27	0,99609	
		87		130		158		178
10	0,99829	— 22	0,99807	— 13	0,99794	— 7	0,99787	
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	
30	1,00277	6	1,00283	— 1	1,00282	— 2	1,00280	
		336		329		320		312
40	1,00613	— 1	1,00612	— 10	1,00602	— 10	1,00592	
		406		383		367		351
50	1,01019	— 24	1,00995	— 26	1,00969	— 26	1,00943	
		463		434		407		384
60	1,01482	— 53	1,01429	— 53	1,01376	— 49	1,01327	
		515		482		451		423
70	1,01997	— 86	1,01911	— 84	1,01827	— 77	1,01750	
		568		525		487		456
80	1,02565	— 129	1,02436	— 122	1,02314	— 108	1,02206	
		618		571		528		491
90	1,03183	— 176	1,03007	— 165	1,02842	— 145	1,02697	
		683		623		575		523
100	1,03866	— 236	1,03630	— 213	1,03417	— 197	1,03220	

BaCl

	10	Diff	20	Diff.	30	Diff.
0° C.	0,99619	— 154	0,99465			
		155		246		
10	0,99774	— 63	0,99711	— 43	0,99668	
19,5	1,00000	0	1,00000	0	1,00000	
30	1,00329	47	1,00376	32	1,00408	
		377		401		423
40	1,00706	71	1,00777	54	1,00831	
		436		446		455
50	1,01142	81	1,01223	63	1,01286	
		497		487		486
60	1,01639	71	1,01710	62	1,01772	
		543		530		522
70	1,02182	58	1,02240	54	1,02294	
		590		571		548
80	1,02772	39	1,02811	31	1,02842	
		643		613		590
90	1,03415	9	1,03424	8	1,03432	
		687		653		621
100	1,04102	— 25	1,04077	— 24	1,04053	

Wie man nun aus den Differenzen [1]) ersieht, so haben alle vorstehende Salzlösungen das miteinander gemein, dafs die Ausdehnungscurven mit dem wachsenden Concentrationsgrade der geraden Linie sich mehr und mehr nähern; eine Erscheinung, die nicht befremden kann, da eben die festen Salze sich beinahe nach der geraden Linie ausdehnen und die Ausdehnungscurve des reinen Wassers weit mehr gekrümmt ist, als irgend eine der angeführten Salzlösungen [2]). In Folge dessen tritt nicht selten die Erscheinung ein, dafs die Curven zweier verschiedener Concentrationsgrade ein und desselben Salzes schon in dem kleinen Intervall von 0 bis 100° sich in zwei Punkten schneiden. Wenn einer dieser Durchschnittspunkte bei 19°,5 C. liegt, so liegt der zweite dort, wo die positive Differenz in die negative übergeht; bei KCl also für 10 und 20 Atome bei ungefähr 86°, für 20 und 30 Atome bei ungefähr 81° und für 30 und 40 Atome bei ungefähr 72°. Die Distanz gleichen Volums nimmt also ab mit dem wachsenden Concentrationsgrade, sie mufs endlich Null werden; die Curven müssen aufeinander fallen, sobald der Concentrations-

1) Sofern diese Differenzen überall gleichmäfsig zunehmen, die Curven also continuirlich sind, müssen auch die gelösten Salzatome mit der ganzen Wassermenge gleichmäfsig verbunden seyn und wenn Salzatome bei höhern Temperaturen ohne und bei niederen Temperaturen mit Krystallwasser herauskrystallisiren, wie z. B. $LiCl$, so ist dieser Unterschied in der Lösung keineswegs anzunehmen; er macht sich erst geltend im Moment der Krystallisation.

2) In dem so grofsen Unterschiede, welchen die Ausdehnung der festen Salze und die des reinen Wassers darbieten, ist, wenn auch vielleicht nicht ganz, so doch wenigstens theilweise wohl der Lauf der Löslichkeitscurven der Salzatome begründet. Wenn z. B. eine heifs gesättigte Lösung beim Erkalten Krystalle absetzt, so läfst sich dieses Phänomen in der Weise erklären, dafs die bei abnehmender Temperatur sich zusammenziehenden und näher zusammentretenden Wasseratome die zwischen ihnen gelagerten Salzatome, welche sich weniger verdichten, aus den Zwischenräumen herauspressen müssen, gleichwie, um mich eines ganz gewöhnlichen Beispiels zu bedienen, aus den Poren eines Schwammes das Wasser herausgeprefst wird. Die Ausdehnung der festen Salze ist übrigens bisher gar zu wenig bekannt, als dafs hier auf diesen Gegenstand näher eingegangen werden könnte.

grad unendlich ist. Bei NaCl ist dieselbe Distanz bei gleicher Concentration [1]) und bei gleichem Concentrationsunterschiede gröfser als bei KCl; wenn der eine Durchschnittspunkt wieder bei 19°,5 C. liegt, so liegt der zweite Punkt für 30 und 40 Atome NaCl bei ungefähr 98°, für niedrigere Concentrationsgrade liegt er schon über 100°. Bei dem dritten Gliede LiCl wird die Distanz noch gröfser. Die Curven der verschiedenen Concentrationsgrade dieses Salzes schneiden sich in dem Intervall von 0 bis 100° in keinem einzigen Punkte, denn bei 19°,5 C. berühren sie sich blofs.

Die so verschiedene Gröfse dieser Distanz, welche die Glieder ein und derselben Triade bei gleicher Concentration und bei gleichem Concentrationsunterschiede zeigen, ruft nothwendig eine Erscheinung hervor, welche anscheinend wenig gesetzmäfsig ist, dafs nämlich in irgend einem Temperaturintervall, wie etwa von 20 bis 70°, die Ausdehnungscurven der verschiedenen Concentrationsgrade bei KCl und NaCl in gleicher, bei LiCl dagegen in entgegengesetzter Ordnung aufeinander folgen.

Um nun zu der der vorgenannten conjugirten (Bd. 100, S. 261) Triade SrCl überzugehen, so ist bei dem mit KCl homologen Gliede BaCl bei gleicher Concentration und bei gleichem Concentrationsunterschiede die Distanz auch wieder gröfser als bei KCl. Wenn der eine Durchschnittspunkt wieder bei 19°,5 C. liegt, so liegt der zweite für 10 und 20 Atome bei ungefähr 93° und für 20 und 30 Atome bei ungefähr 92° [2]).

In beiden Fällen ist also bei gleichem Concentrationsgrade und gleichem Concentrationsunterschiede die Distanz gleichen Volums um so kleiner, je gröfser das proportio-

1) Lösungen von gleichem Concentrationsgrade sind wie früher immer solche, in denen neben einer constanten Wassermenge eine gleiche Anzahl Salzatome enthalten ist.

2) Es verdient hier auf die so grofse Aehnlichkeit der Differenzen hingewiesen zu werden, wie sie die Curven gleich concentrirter Lösungen der beiden homologen Salzatome KCl und BaCl darbieten.

nale[1]) Volum der gelösten Salzatome ist; mag man nun die conjugirten Atome einer Triade oder auch die homologen Atome conjugirter Triaden miteinander vergleichen. In beiden Fällen zeigt sich also hier ein Phänomen der reinen Massenwirkung. Sofern nämlich die Volumscurven der Triade NaCl positiv, die der homologen Glieder der conjugirten Triaden NaCl und SrCl dagegen negativ sich verhalten, ist bei gleicher Concentration in ein und demselben Volum bei KCl weniger Wasser als bei NaCl, bei diesem wieder weniger als bei LiCl, bei KCl wieder weniger als bei BaCl, so daſs also irgend ein Concentrationsgrad des erstern einem gröſsern Concentrationsgrade der andern Atome entspricht[2]).

Aus den Aenderungen, welche gleiche Volume durch Aenderungen der Temperatur erleiden, wie sie in der letzten Tabelle zusammengestellt sind, lassen sich die Aenderungen der proportionalen Volumina berechnen. Diese Rechnungen wurden für die Glieder der Triade NaCl ausgeführt, jedoch nicht für alle vier Concentrationsgrade, sondern bloſs für die beiden bedeutendsten, für 30 und 40 gelöste Salzatome, weil hier die Differenzen am gröſsten sind. Damit man gleichzeitig leicht übersehen kann, wie die proportionalen Volume der drei Glieder bei den verschiedenen Temperaturen sich ändern, so wurde in der folgenden Tabelle das Volum des Mittelgliedes bei allen Temperaturen als Einheit angenommen. Dieselbe Tabelle enthält auch die Gröſsen $\frac{h-m}{h}$ [3]), die Modificationen des mittlern Volums der gelösten Salzatome bei den verschiedenen Temperaturen.

1) Das proportionale Volum ist das Volum gleicher Concentrationsgrade.

2) Die Ausdehnungscurven können daher auch wohl einigen Aufschluſs über den Grad der Affinität geben, welcher bei verschiedenen Temperaturen zwischen dem Wasser und den Salzen besteht; ein gesteigerter Salzgehalt, welcher z. B. bei niederen Temperaturen eine geringere Ausdehnung bedingt, vermag dieſs nicht mehr bei höheren Temperaturen.

3) $h = \left(\frac{K + Li}{2}\right) Cl$; $m = NaCl$.

30 Atome in 100 Gewichtsth. Wasser gelöst.

	K Cl	Diff.	Na Cl	Li Cl	Diff.	$\frac{h-m}{h}$	Diff.
10° C.	1,0306	5	1,0000	1,0004	13	+0,0153	9
19 ,5	1,0301	4	1,0000	0,9991	14	0,0144	9
30	1,0297	3	1,0000	0,9977	12	0,0135	7
40	1,0294	3	1,0000	0,9965	10	0,0128	6
50	1,0291	2	1,0000	0,9955	10	0,0122	6
60	1,0289	2	1,0000	0,9945	9	0,0116	6
70	1,0287	2	1,0000	0,9936	8	0,0110	5
80	1,0285	2	1,0000	0,9928	7	0,0105	4
90	1,0283	2	1,0000	0,9921	7	0,0101	4
100	1,0281		1,0000	0,9914		0,0097	

40 Atome in 100 Gewichtsth. Wasser gelöst.

	K Cl	Diff.	Na Cl	Li Cl	Diff.	$\frac{h-m}{h}$	Diff.
10° C.	1,0398	6	1,0000	0,9994	16	+0,0192	10
19 ,5	1,0392	5	1,0000	0,9978	17	0,0182	11
30	1,0387	4	1,0000	0,9961	13	0,0171	8
40	1,0383	3	1,0000	0,9948	13	0,0163	8
50	1,0380	3	1,0000	0,9935	11	0,0155	7
60	1,0377	3	1,0000	0,9924	11	0,0148	7
70	1,0374	2	1,0000	0,9913	10	0,0141	6
80	1,0372	3	1,0000	0,9903	10	0,0135	6
90	1,0369	3	1,0000	0,9893	10	0,0129	6
100	1,0366		1,0000	0,9883		0,0123	

Wie man aus den vorstehenden Zahlen ersieht, nimmt die Modification des mittlern Volums bei steigender Temperatur fortwährend ab; doch nicht in gradem, sondern in abnehmendem Verhältnifs. Die Abnahme ist nicht gering, beträgt bei einem Unterschied von 90° schon mehr als ein Drittheil. Die Möglichkeit ist also hier gegeben, dafs bei irgend einer höhern Temperatur auch diese Modification wie die der mittlern Löslichkeit, durch Null in die entgegengesetzte übergehen und dafs ferner auch die Aufeinanderfolge der Volumscurven eine ganz andere werden kann. Eine gesteigerte Temperatur wirkt also nicht weniger modificirend als eine gesteigerte Concentration und Substitution schwererer conjugirter Atome (Bd. 99, S. 440).

Beide wirken in ganz verschiedener Weise auf die einzelnen Curven, so dafs das Endresultat, die Modification des mittlern Volums, ganz verschieden seyn kann. In dem vorliegenden Falle wird z. B. die Modification bei gesteigerter Temperatur geringer, bei gesteigerter Concentration dagegen gröfser.

Um nun zu der conjugirten Triade Sr überzugehen, so liegen, so weit wenigstens die bisherigen Beobachtungen reichen, bei der Temperatur 19°,5 C. die Volumscurven dieser Triade immer unter denen der homologen Glieder der Triade Na [1]). Die homologen Glieder dieser conjugirten Triaden verhalten sich also zueinander ebenso regelmäfsig wie die conjugirten Glieder jeder einzelnen Triade. Wie eine gesteigerte Temperatur die Volumscurven der letztern nähern und von einander entfernen kann, so auch die der erstern. Den vorstehenden Zahlen zufolge nähert sich z. B. die Volumscurve BaCl bei gesteigerter Temperatur der Volumscurve KCl und möchte ein Gleiches auch wohl für die beiden andern homologen Glieder wahrscheinlich seyn, so dafs also auch die Volumscurven conjugirter Triaden bei hohen Temperaturen eine andere Aufeinanderfolge zeigen können als bei niederen.

Die vorstehende Untersuchung wurde zu dem Zwecke durchgeführt, einen neuen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Ansicht beizubringen, nach welcher auch die Modification des mittlern Atomgewichts, wie sie sich für die Glieder der Triaden berechnet (Bd. 99, S. 62 u. Bd. 100, S. 261) eine veränderliche Gröfse ist, veränderlich je nach der Temperatur, bei welcher sie bestimmt wird. Wenn man, wie es wohl ganz natürlich ist, auch diese Modification, wie die jeder andern physikalischen Eigenschaft betrachtet, so wird man nothwendig zu der Annahme geführt, dafs erstlich die relativen Atomgewichte der beiden Seitenglieder einer Triade eine Function der Temperatur sind, gleichwie deren relative Löslichkeit und die relativen Räume dieser Lösungen; und

1) So z. B. BaCl unter KCl; SrCl unter NaCl; CaCl unter LiCl; BaO, NO_5 unter KO, NO_5; SrO, NO_5 unter NaO, NO_5.

dafs zweitens, wenn die beiden Endglieder zum Mittelgliede sich vereingten, auch das Gewicht modificirt d. h. dafs, je nach der Temperatur bald Materie aufgenommen bald ausgeschieden wird, gleichwie auch die zur Lösung des Mittelgliedes nöthige Wassermenge und der von dieser Lösung eingenommene Raum bald gröfser bald kleiner sind als sie sich aus den Componenten berechnen. Diese Anschauungsweise ist natürlich nicht vereinbar mit der Theorie der nur nach ganzen Zahlen fortschreitenden Multipla der Atomgewichte, einer Theorie, welche übrigens auch schon dadurch, dafs Atome, deren Gewicht sich mit der gröfsten Schärfe bestimmen läfst, wie etwa das Atom Cl und noch verschiedene andere, ihr wiedersprechen, als unzureichend erscheinen mufs. Multipla nach ganzen Zahlen können bei gewöhnlicher Temperatur existiren, weil überhaupt bei constanter Temperatur die verschiedensten Verhältnisse möglich sind.

IV. *Ueber die Tantalsäure und das Tantalsäurehydrat; von Heinr. Rose.*

Man gewinnt gewöhnlich die Tantalsäure aus den Tantaliten von Finnland nach der Methode von Berzelius, indem man das feine Pulver derselben mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt, die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, die ungelöste Tantalsäure mit Schwefelammonium digerirt, und dann durch Chlorwasserstoffsäure reinigt. Aber die blofse Digestion mit Schwefelammonium kann lange nicht alles Zinnoxyd aus der Tantalsäure auflösen. Ich wurde darauf aufmerksam, als ich eine auf diese Weise gereinigte Tantalsäure vermittelst Kohle und Chlorgas in Tantalchlorid verwandelte. Neben dem festen Tantalchlorid erhielt ich oft nicht ganz unbedeutende Mengen von flüssigem

Zinnchlorid. — Die Zusammensetzung der Tantalite von Finnland, namentlich der von Kimitto, ist also nicht richtig bestimmt, und sie enthalten bei weitem mehr Zinnoxyd, als man darin angegeben, wie ich diefs später noch erörtern werde.

Um die Tantalsäure vollkommen von Zinnoxyd und von der Wolframsäure zu reinigen, mufs sie, wenn sie auf die erwähnte Weise erhalten worden, noch mit der dreifachen Menge einer Mengung von kohlensaurem Natron und Schwefel in einem Porcellantiegel zusammengeschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt, und nach dem Auswaschen das Ungelöste mit etwas Chlorwasserstoffsäure digerirt. Nach dem Glühen ist dann die Tantalsäure aber noch mit Natron verbunden, von welchem man sie nur trennen kann, wenn man sie mit zweifach-schwefelsaurem Kali schmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt.

Die Tantalsäure ist nach dem Glühen weifs. Während des Glühens bleibt sie fast weifs, oder nimmt nur einen sehr schwachen Stich ins Gelbliche an, aber nach dem Erkalten ist sie so weifs, wie vor dem Erhitzen.

Es ist nicht leicht die geglühte Tantalsäure, wenn sie mit starken Basen, namentlich mit Alkalien verbunden gewesen ist, von diesen zu befreien. Durch langes Digeriren mit starken Säuren gelingt diefs entweder gar nicht oder nur in einem sehr unvollkommnen Maafse. Selbst wenn man die mit Alkalien verunreinigte Tantalsäure mit concentrirter Schwefelsäure digerirt, und so lange damit erhitzt, dafs ein grofser Theil der Schwefelsäure sich verflüchtigt hat, so hat die Tantalsäure nach dem Auswaschen mit Wasser das Alkali nicht gänzlich verloren.

Nur durch langes anhaltendes Schmelzen mit saurem-schwefelsaurem Kali können der Tantalsäure die letzten Spuren von Alkali entzogen werden. Man schmelzt die Säure wenigstens mit dem sechsfachen Gewicht dieses Salzes so lange in einem Platintiegel, bis sie gänzlich darin zu einer klaren Flüssigkeit aufgelöst ist, welche eine gelb-

liche Farbe hat. Nach dem Erkalten ist die geschmolzene Masse undurchsichtig milchweifs und durch Wasser scheidet sich die Tantalsäure sogleich aus, aber mit Schwefelsäure verbunden; das schwefelsaure Kali indessen kann durch Wasser vollkommen ausgewaschen werden.

Nach dem Auswaschen mit heifsem Wasser mufs die Tantalsäure geglüht werden, um sie von der Schwefelsäure zu befreien. Diefs gelingt am besten und leichtesten in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak. Sie ist dann von krystallinischer Beschaffenheit.

Bisweilen löst sich selbst durch langes und anhaltendes Schmelzen die Tantalsäure nicht vollständig in zweifach-schwefelsaurem Kali auf. Es ist diefs der Fall, wenn sie vorher sehr stark geglüht worden, namentlich wenn sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt gewesen ist. Ich werde weiter unten hierauf wieder zurückkommen. Wenn keine völlige Auflösung beim Schmelzen erfolgt ist, so mufs man die Menge des zweifach-schwefelsauren Kalis vermehren, und die zehnfache Menge dieses Salzes anwenden. Oft ist auch durch ein zu langes Schmelzen zu viel Schwefelsäure verflüchtigt worden, dem durch einen Zusatz von concentrirter Säure geholfen werden kann. — Wenn indessen die schmelzende Masse während des Schmelzens nicht vollkommen klar ist, und etwas Tantalsäure am Boden im Tiegel liegt, so ist man nicht ganz sicher, durch nachheriges Auswaschen eine reine Tantalsäure zu erhalten, die von Alkali gänzlich gereinigt worden ist.

Bei quantitativen Untersuchungen von tantalsauren Alkalien kann diese Methode indessen nicht angewandt werden; und das Kalisalz mufs durch zweifach-schwefelsaures Ammoniak ersetzt werden. Wenn die Tantalsäure und die tantalsauren Salze nicht zu stark geglüht worden, und dadurch eine zu hohe Dichtigkeit erlangt haben, so löst sich die Säure durchs Schmelzen vollständig zu einem vollkommen farblosen und durchsichtigen Syrup auf, wenn man die gehörige Menge des Salzes angewandt hat. Auch hierbei ist es gut, wenigstens die sechsfache Menge

von demselben anzuwenden. Die geschmolzene syrupartige Masse bleibt auch nach dem Erkalten und nach langem Stehen vollkommen klar. Wenn man sie dann mit wenigem Wasser übergiefst, so wird sie milchicht und es scheidet sich Tantalsäure aus. Es ist diefs aber nur eine Folge der starken Erwärmung, die bei der Vermischung stattfindet; giefst man den Syrup in eine grofse Menge von Wasser und löst ihn darin auf, so erhält man eine vollkommen klare Auflösung, die auch 18 bis 24 Stunden hindurch klar bleibt, dann aber anfängt sich zu trüben. Schnell aber geschieht die Ausscheidung der Tantalsäure, wenn die Lösung bis zu 40° bis 50° erhitzt wird. Durch längeres Kochen geschieht die Fällung der Tantalsäure als flockiger Niederschlag fast vollkommen. Wenn indessen in der filtrirten Flüssigkeit nach dem Abdampfen und dem Verjagen der grofsen Menge des zweifach-schwefelsauren Ammoniaks das feuerbeständige Alkali seiner Menge nach als schwefelsaures Salz bestimmt wird, so hinterläfst es nach der Auflösung in Wasser eine, wiewohl sehr geringe, Menge von Tantalsäure. — Bei der Untersuchung der tantalsauren Alkalien, namentlich des tantalsauren Natrons, werde ich später noch ausführlich diese Abscheidung der Tantalsäure oft erwähnen.

Wenn man Tantalsäure durchs Schmelzen in zweifach-schwefelsaurem Ammoniak zu einem klaren Syrup aufgelöst hat, so wird dieser nach langer Zeit, nach 24 Stunden, etwas trübe. Wenn die Trübung nicht bedeutend ist, so giebt er noch mit vielem Wasser eine klare oder fast klare Lösung; je bedeutender aber die Trübung der Masse durch die Zeit geworden ist, desto trüber wird auch die Lösung in vielem Wasser. — Hat man indessen beim Schmelzen eine bedeutende Menge von saurem schwefelsaurem Ammoniak angewandt, so bleibt nach dem Erkalten auch nach anger Zeit, nicht nur nach vielen Monaten, sondern selbst nach Jahren der Syrup noch klar, was für die Tantalsäure charakteristisch ist.

Eine klare geschmolzene syrupartige Masse, welche

durch langes Stehen trübe geworden ist, wird wiederum ganz klar, wenn sie von Neuem erhitzt und geschmolzen wird. Sie mufs aber dann durchs Schmelzen nicht zu viel Schwefelsäure verloren haben.

Wenn man zur Lösung der Tantalsäure eine nicht beträchtliche Menge von zweifach-schwefelsaurem Ammoniak angewandt hat, so kann man es auch durch langes Schmelzen nicht dahin bringen, eine klare Auflösung zu erhalten; der erhaltene dicke Syrup ist trübe, und giebt bei Behandlung mit vielem Wasser keine klare Lösung. Hat man ein geglühtes tantalsaures Salz auf diese Weise behandelt, so kann indessen die Zersetzung schon ganz vollständig erfolgt seyn; bei der Behandlung mit Wasser scheidet sich dann die Tantalsäure flockig aus. Sicherer ist es indessen jedenfalls so viel zweifach-schwefelsaures Ammoniak anzuwenden, dafs man eine klare Lösung durchs Schmelzen erhält, wozu oft wohl die zehnfache Menge des Salzes von dem der tantalsauren Verbindung gehört. Es entsteht dadurch nur der Nachtheil, dafs man bei der Bestimmung der Base eine sehr grofse Menge von zweifach-schwefelsaurem Ammoniak zu verflüchtigen hat, was bekanntlich mit Unannehmlichkeiten verknüpft ist; indessen doch leicht zu bewerkstelligen ist, wenn man von Zeit zu Zeit etwas concentrirte Schwefelsäure zur abgedampften Masse setzt, und immer dafür sorgt, dafs dieselbe sauer bleibt.

Es ist vortheilhafter die Schmelzungen der Tantalsäure und ihrer Verbindungen mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak nicht in einem Platintiegel oder in einer Platinschale zu vollführen, sondern in einem gläsernen Kolben von grünem Glase, der nicht dadurch angegriffen wird, da die Hitze nicht die dunkle Rothgluth erreicht. Man schmelzt über einer Gasflamme oder Spiritusflamme. In dem Glaskolben kann man nicht nur weit besser beobachten, ob die Tantalsäure völlig gelöst sey, sondern es verflüchtigt sich in demselben, besonders wenn er einen etwas langen Hals hat, weit weniger Schwefelsäure vom angewandten Salze. Anfangs schäumt das Salz beim Schmelzen, wenn Wasser

fortgeht; später indessen fliefst es ruhig. — Das Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali, wobei Rothgluth angewandt wird, kann aber nur in einem Platintiegel stattfinden.

Die Tantalsäure nicht nur in ihrem reinen Zustande, sondern auch in ihren Verbindungen ist von sehr verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit, wie ich diefs schon früher gezeigt habe [1]). Die dichten Modificationen der Säure erfordern oft ein langes und anhaltendes Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak und grofse Mengen dieses Salzes, wenn sie darin aufgelöst und zersetzt werden sollen, und dennoch bleibt ein Theil ungelöst. Man mufs dann, nachdem man die geschmolzene Masse in Wasser gelöst, die Lösung von der geringen Menge des Ungelösten abgiefsen, und dieses von Neuem dem Schmelzen mit gröfseren Mengen von zweifach-schwefelsaurem Ammoniak unterwerfen. Wenn auch dann nicht Alles gelöst wird, so mufs dieses Ungelöste mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen werden, um es vollständig zu zersetzen, wobei dann freilich die Menge des Alkalis, wenn dasselbe in den tantalsauren Verbindungen enthalten war, nicht anders als durch den Verlust quantitativ bestimmt werden kann.

Die Tantalsäure, welche man durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsauren Alkalien erhalten hat, enthält, wie schon oben bemerkt worden, Schwefelsäure, von welcher sie durchs Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak vollkommen befreit werden kann. Man kann indessen aus der Tantalsäure auch durch Wasser den ganzen Schwefelsäuregehalt auswaschen. Aber auch wenn man sich des kochenden Wassers bedient, so kann man mehrere Wochen, oft fast einen Monat auswaschen, selbst wenn man nicht grofse Mengen der Säure anwendet, ehe alle Schwefelsäure ausgewaschen ist. Wenn indessen das Waschwasser die Lösung des Chlorbaryums nicht mehr trübt, so hat die Tantalsäure ihren Gehalt an Schwefelsäure ganz verloren. Denn behandelt man sie darauf mit Ammoniakflüs-

1) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 285.

sigkeit, so nimmt diese keine Spur von Schwefelsäure aus der Tantalsäure auf.

Man kann indessen die Schwefelsäure sehr leicht aus der Tantalsäure fortschaffen, wenn man dieselbe im feuchten Zustande auf dem Filtrum mit Ammoniakflüssigkeit übergiefst. Man mufs aber diese Behandlung mit Ammoniak erst dann anfangen, wenn der gröfste Theil des sauren schwefelsauren Kalis oder Ammoniaks durch Wasser ausgewaschen ist, weil diese weit leichter durch Wasser fortzuschaffen sind, als wenn sie sich in neutrale Salze verwandelt haben. — Wenn man die Tantalsäure mit Ammoniak behandelt, so geht sie bisweilen etwas milchicht durchs Filtrum; durch einen Zusatz von etwas Chlorammonium indessen wird das Waschwasser klar.

In den Lösungen der tantalsauren Alkalien bringt, auch wenn sie verdünnt sind, Schwefelsäure eine Fällung hervor, und von allen Säuren ist es die Schwefelsäure, durch welche die Tantalsäure am besten gefällt werden kann. Es ist indessen zu bemerken, dafs die gefällte schwefelsaure Tantalsäure nicht ganz unlöslich ist, wenn sie mit sehr vieler Chlorwasserstoffsäure behandelt und erhitzt wird. Allein wenn die Tantalsäure nicht vollständig durch Schwefelsäure gefällt worden ist, so erfolgt dann die vollständige Fällung durch Ammoniak.

Von anderer Dichtigkeit und Beschaffenheit als die Säure, welche man durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsauren Alkalien erhält, ist die Tantalsäure, welche durch Zersetzung des Tantalchlorids entsteht. Die ausgeschiedene Säure läfst sich vollkommen durch Wasser auswaschen und dadurch von der Chlorwasserstoffsäure befreien, erfordert indessen ein ziemlich langes Auswaschen, aber doch bei weitem nicht ein so langes, als wenn man die Säure durch Auswaschen von der Schwefelsäure befreien will. Wenn das Waschwasser nicht mehr durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd getrübt wird, ist die Tantalsäure rein, und enthält nur noch Wasser.

Wird das Tantalchlorid mit Wasser behandelt, so er-

hält man, wie ich diefs schon früher erörtert habe, die Tantalsäure von verschiedener Beschaffenheit, je nachdem man entweder plötzlich unmittelbar nach der Bereitung des Chlorids dasselbe mit Wasser übergiefst, oder wenn man das Chlorid lange Zeit der Einwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr der Feuchtigkeit derselben aussetzt, wodurch sehr allmählich Chlorwasserstoff aus demselben entwickelt wird. Im ersteren Falle entsteht eine bedeutende Temperatur-Erhöhung, und das Chlorid zischt, wenn es mit dem Wasser in Berührung kommt; die Tantalsäure scheidet sich im amorphen Zustande von glasartiger Structur aus. Im zweiten Falle, wenn das der Luft lange ausgesetzt gewesene Chlorid, welches dadurch die Chlorwasserstoffsäure noch lange nicht gänzlich verloren hat, wenn sie auch nicht mehr darnach riecht, mit Wasser in Berührung kommt, entsteht gar keine Erhöhung der Temperatur, und die ausgeschiedene Tantalsäure hat unter dem Mikroskope eine deutlich krystallinische Structur.

Die Säure läuft gewöhnlich etwas trübe und milchicht durchs Filtrum, wenn sie aus dem Chlorid durch Wasser erhalten worden ist. Sie bildet eine mehr aufgequollene Masse, wenn sie plötzlich aus dem frisch bereiteten Chlorid durch Wasser erhalten worden; diefs ist nicht so der Fall, wenn das Chlorid lange der Luft ausgesetzt gewesen ist.

Die Tantalsäure ist nicht ganz unlöslich in der Chlorwasserstoffsäure, welche sich durch die Zersetzung des Chlorids erzeugt. Wenn man eine nicht unbedeutende Menge von Tantalchlorid mit Wasser kocht, und die abfiltrirte Flüssigkeit, nachdem sie vollständig klar geworden, bis zur Trocknifs abdampft, so erhält man eine wiewohl nur geringe Menge von Tantalsäure. Aber auch selbst wenn man geringere Mengen von Chlorid durch Wasser zersetzt hat, so erhält man in der abfiltrirten sauren Flüssigkeit einen, wiewohl sehr geringen Niederschlag durch Galläpfeltinctur.

Vollständig aber kann man die Tantalsäure von der

Chlorwasserstoffsäure, wie diefs schon oben bemerkt wurde, durch Ammoniak trennen. Auch kleine Mengen von gelöster Tantalsäure werden dadurch vollständig als geronnene Flocken gefällt.

Was das Verhalten des Tantalchlorids zu Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure betrifft, so ist dasselbe schon früher angegeben worden [1]).

Wird zu einer verdünnten Lösung von tantalsaurem Alkali *Chlorwasserstoffsäure* im Uebermaafs hinzugefügt, so löst sich die Tantalsäure zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf. Verdünnte Schwefelsäure fällt in einer solchen Lösung Tantalsäure, besonders wenn das Ganze gekocht wird, aber die Ausscheidung der Tantalsäure wird dadurch nicht ganz vollständig bewirkt. In concentrirterer Lösung des tantalsauren Alkalis wird durch Chlorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur eine Fällung bewirkt. Unter gewissen Umständen, wenn z. B. kein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, kann man die Tantalsäure aus den Lösungen der tantalsauren Alkalien fast gänzlich fällen, so wie auch aus den verdünnten Lösungen unter diesen Verhältnissen durch längeres Kochen.

Die Lösungen der tantalsauren Alkalien verhalten sich gegen *Salpetersäure* ähnlich wie gegen Chlorwasserstoffsäure. In concentrirter Lösung entsteht dadurch ein Niederschlag; ist die Lösung vorher mit vielem Wasser verdünnt worden, so entsteht durch Salpetersäure nur eine Opalisirung.

In der Lösung des tantalsauren Alkalis wird durch *Phosphorsäure* ein dicker Niederschlag erzeugt, auch wenn die Lösung vorher mit vielem Wasser verdünnt worden ist.

Eine Lösung von *Arseniksäure* bewirkt hingegen keine Fällung in der Lösung der tantalsauren Alkalien, sondern nur eine Opalisirung. Auch durch langes Stehen, oder durch Kochen der concentrirten oder verdünnten Lösungen wird dadurch kein Niederschlag bewirkt.

1) Pogg. Ann. Bd. 99, S. 77.

Auch eine wässerige Lösung der *arsenichten Säure* bewirkt keinen Niederschlag in den Lösungen der tantalsauren Alkalien; auch nicht durchs Stehen und durchs Kochen.

Durch *Essigsäure* und durch *Bernsteinsäure* entstehen Niederschläge in den Lösungen der tantalsauren Alkalien. Durch *Oxalsäure* und durch saures oxalsaures Kali wird gewöhnlich darin sogleich keine Fällung erzeugt, jedoch nach einiger Zeit. Durchs Kochen mit einem Ueberschufs von Oxalsäure wird sie fast ganz gelöst.

Weinsteinsäure, Traubensäure und *Citronensäure* bewirken keine Niederschläge in den Lösungen der tantalsauren Alkalien. Es erscheint auch kein Niederschlag, wenn die Lösungen mit Ammoniak übersättigt werden.

Durch *Cyanwasserstoffsäure* wird in der Lösung des tantalsauren Natrons keine Fällung bewirkt; nur wenn dieselbe sehr concentrirt ist, kann dadurch eine unbedeutende Opalisirung bewirkt werden. — Eine Lösung von Cyankalium bewirkt darin entweder keine Fällung oder nach langem Stehen eine unbedeutende Opalisirung.

In der Lösung des tantalsauren Natrons wird durch eine Lösung von *Kaliumeisencyanür* keine Veränderung bewirkt. Macht man indessen dieselbe nur schwach sauer, so entsteht ein charakteristisch gelber Niederschlag, der in verdünnten Säuren fast nicht auflöslich ist. — Wird die Lösung des tantalsauren Natrons durch etwas Weinsteinsäure auch nur schwach sauer gemacht, so erfolgt durch Kaliumeisencyanür kein Niederschlag. Nach längerer Zeit setzt sich eine weifse Fällung von Weinstein ab, und in der überstehenden Flüssigkeit bildet sich bald durch den Zutritt der Luft Berlinerblau.

Eine Lösung von *Kaliumeisencyanid* erzeugt ebenfalls in der Lösung des tantalsauren Natrons keinen Niederschlag, hingegen aber sogleich einen dicken weifslichgelben, wenn dieselbe etwas sauer gemacht wird. Ist Weinsteinsäure zu der Lösung des tantalsauren Natrons hinzugefügt worden, so wird durch Kaliumeisencyanid keine Fällung bewirkt.

Eine Lösung von *Gallusgerbsäure*, von *Gallussäure* oder

Galläpfeltinctur bewirken in den Lösungen der tantalsauren Alkalien keine Fällung. Wenn indessen dann Schwefelsäure, oder Chlorwasserstoffsäure hinzugefügt wird, so entsteht ein lichtgelber Niederschlag, der für die Tantalsäure charakteristisch ist. Es erzeugt sich dieser Niederschlag, sowohl wenn die Tantalsäure durch ein Uebermaafs von Chlorwasserstoffsäure fast ganz aufgelöst worden, oder wenn durch Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure ein dicker weifser Niederschlag von Tantalsäure gefällt worden ist; letzterer nimmt dann durch Hinzufügung von Galläpfeltinctur dieselbe lichtgelbe Farbe an. Ist die Tantalsäure durch Oxalsäure gefällt worden, so nimmt die Fällung erst später durch Galläpfeltinctur eine gelbe Farbe an. In den Lösungen der tantalsauren Alkalien, zu denen Weinsteinsäure, Traubensäure oder Citronensäure hinzugefügt worden, erzeugt Galläpfeltinctur keinen Niederschlag. Auch wenn man aus tantalsauren Alkalien vermittelst Chlorwasserstoffsäure eine weifse Fällung von Tantalsäure bewirkt hat, dann Weinsteinsäure und endlich Galläpfeltinctur hinzufügt, bleibt der Niederschlag anfangs ganz weifs; erst nach mehreren Tagen nimmt er die lichtgelbe Farbe der gerbsauren Tantalsäure an. Wenn man feuchte Tantalsäure mit einer Lösung von Weinsteinsäure kocht, wodurch sie nicht aufgelöst wird, und Galläpfeltinctur hinzufügt, so bleibt sie weifs, färbt sich jedoch mit der Zeit, aber erst nach mehreren Tagen gelb.

Es ist zu bemerken, dafs der lichtgelbe Niederschlag der gerbsauren Tantalsäure in einem sehr grofsen Ueberschufs von Galläpfeltinctur nicht ganz unlöslich ist.

Die Lösungen der tantalsauren Alkalien geben, wenn man sie mit Lösungen neutraler alkalischer Salze vermischt, Niederschläge, welche indessen gewöhnlich erst nach einiger Zeit entstehen. Von diesen wird erst weiter unten die Rede seyn.

Tantalsaures Alkali mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, giebt mit metallischem Zink keine blaue Farbe, und erst nach einem grofsen Zusatz von Chlorwasserstoffsäure kann

man sehr geringe Andeutungen davon wahrnehmen. Auch selbst nach einem Zusatze von Schwefelsäure entsteht nur eine sehr undeutliche blaue Farbe. Löst man Tantalsäurehydrat durchs Schmelzen in saurem schwefelsauren Ammoniak auf, so erhält man nach Zusetzen von wenig Wasser und von metallischem Zink eine schwach bläuliche Farbe, besonders wenn etwas Chlorwasserstoffsäure noch hinzugefügt wird. Die bläuliche Farbe geht ins Röthliche, nie aber ins Bräunliche über, ehe die Tantalsäure weifs wird.

Durch dieses Verhalten gegen metallisches Zink unterscheidet sich die Tantalsäure sehr von der Niob- und Unterniobsäure.

Durch Kupfer kann nie in den tantalsauren Verbindungen die geringste Andeutung von blauer Färbung bemerkt werden.

Das Verhalten der Tantalsäure vor dem Löthrohre gegen Reagentien habe ich schon früher ausführlich beschrieben [1]).

Die Tantalsäure kann von sehr verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit erhalten werden, wie ich diefs auch schon in früheren Abhandlungen bemerkt habe [2]). Die Dichtigkeit ändert sich besonders durch die verschiedenen Temperaturen, denen die Säure ausgesetzt gewesen, und nach der Bereitung, durch welche sie erhalten worden ist. Mir ist keine Substanz bekannt, die aufser der Niob- und Unterniobsäure von so vielen verschiedenen Graden der Dichtigkeit erhalten werden kann, wie die Tantalsäure; es ist aber auch möglich, dafs keine andere Substanz so vielen Versuchen hinsichtlich ihres specifischen Gewichts unterworfen worden ist, wie die Tantalsäure und die anderen beiden genannten Säuren.

Ist die Tantalsäure durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhalten, und einer mäfsigen Rothgluth, so wie einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak ausgesetzt worden, um das Wasser und die letzten Spuren

1) Pogg. Ann. Bd. 69, S. 134.
2) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 285.

von Schwefelsäure zu vertreiben, so ist sie bisweilen von so krystallinischer Beschaffenheit, dafs man dieselbe schon durch eine gute Lupe erkennen kann. Hat man sie indessen auch als feines Pulver erhalten, so zeigt sie doch bei der Besichtigung mit dem Mikroskop die deutliche krystallinische Beschaffenheit. Das specifische Gewicht ist übrigens in beiden Fällen das nämliche. Eine Tantalsäure aus dem Tantalite von Tamela (das im Pulver das specifische Gewicht von 7,414 zeigte), deutlich krystallinisch bei Besichtigung mit der Lupe, und auch beinahe schon mit blofsen Augen, hatte das specifische Gewicht von 7,065. Von einer Tantalsäure aus dem Tantalite von Kimitto (dessen Pulver eine Dichtigkeit von nur 7,277 zeigte) konnte die krystallinische Structur nicht vermittelst der Lupe, sondern nur durch das Mikroskop und selbst dadurch nicht ganz deutlich wahrgenommen werden; sie hatte indessen eine ganz ähnliche Dichtigkeit, wie jene, nämlich 7,055.

Wurde diese Tantalsäure drei Viertelstunden hindurch der Einwirkung der Weifsgluth vermittelst eines Gebläses ausgesetzt, bei welchem Leuchtgas und atmosphärische Luft durch Röhren getrieben wird, die nach dem Princip der Daniel'schen Röhren beim Knallgasgebläse construirt sind, so wurde die Dichtigkeit dieser Säure 7,986. Aber sie hatte vollkommen dasselbe Ansehen wie vor der Weifsgluth behalten, wenn sie unter dem Mikroskop besichtigt wurde.

Die Versuche über die Dichtigkeit der Tantalsäure aus dem Tantalchloride, durch Zersetzung desselben vermittelst Wasser, habe ich schon früher bekannt gemacht.

Die Säure von glasartiger Structur, welche man aus dem Chloride durch plötzliche Behandlung mit Wasser erhält, hat ein ähnliches specifisches Gewicht, wie die krystallinische Säure, welche aus dem Chlorid durch einen lange dauernden Einflufs der feuchten Luft bereitet wird.

Die amorphe Säure zeigte eine Dichtigkeit von 7,280; die krystallinische Säure die von 7,284. — Es mag seyn, dafs wenn das Chlorid lange Zeit der Feuchtigkeit der

Luft ausgesetzt wird, sich eine Verbindung von Chorid mit erzeugtem Tantalsäurehydrat bildet, welche krystallinisch ist, und diesen krystallinischen Zustand als Afterkrystallisation behalten kann, wenn durch vieles Wasser das Chlorid vollständig in Tantalsäurehydrat verwandelt worden ist, und dieses durch Rothgluth den Wassergehalt verloren hat.

Die aus dem Chlorid gewonnene Säure hat also ein gröſseres specifisches Gewicht, als die durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhaltene, aber das specifische Gewicht der aus dem Chloride dargestellten Säuren, war oft ein verschiedenes, je nachdem die Säure längere oder kürzere Zeit bei mäſsiger Rothgluth erhitzt worden war. Andere Mengen der Tantalsäure, welche alle aus dem Chlorid erhalten worden waren, zeigten folgende Dichtigkeiten:

1) 7,125
2) 7,529
3) 7,028
4) 7,039.

Die Säuren von den beiden zuletzt angeführten Dichtigkeiten (3) und (4) wurden einem heftigen sechsstündigen Kohlenfeuer in einem gut ziehenden Windofen ausgesetzt. Die Säure erhielt dadurch das hohe specifische Gewicht von 7,851.

Wurde diese Säure in die höchste Temperatur des Ofens in der Königlichen Berliner Porcellanfabrik gebracht, so hatte sich die Dichtigkeit derselben dadurch vermindert, und sie zeigte ein specifisches Gewicht von 7,783.

Da alle diese Versuche so verschiedene Dichtigkeiten zeigten, so wurde noch eine ausgedehntere Reihe von Untersuchungen angestellt, um den Einfluſs der nach und nach erhöhten Temperatur auf die Dichtigkeit der Tantalsäure kennen zu lernen.

Eine gröſsere Menge der Tantalsäure aus dem Tantalit von Tamela wurde in Chlorid verwandelt, und aus diesem die Tantalsäure durch plötzliche Behandlung mit Wasser dargestellt. Sie wurde nur bei schwacher Rothgluth bis

zur gänzlichen Vertreibung des Wassers und bis zur Erzeugung der Lichterscheinung, die damit verbunden ist, geglüht. Sie hatte dann das specifische Gewicht von 7,109. Sie war amorph, von glasartiger Structur, und nicht im mindesten krystallinisch (1).

Diese Säure (1) wurde einem mäfsigen Kohlenfeuer während einer Stunde ausgesetzt. Unter dem Mikroskope erschien sie nach diesem Glühen noch ganz unkrystallinisch, die Dichtigkeit hatte sich aber um etwas erhöht. Sie zeigte das specifische Gewicht von 7,274 (2).

Die Säure (2) wurde darauf einem Kohlenfeuer von drei und einer halben Stunde unterworfen. Auch durch diese Temperatur-Erhöhung hatte sich der amorphe Zustand noch nicht verändert; es zeigte sich noch nichts krystallinisches, aber die Dichtigkeit hatte sich wiederum um etwas erhöht, und sie zeigte das specifische Gewicht von 7,383 (3).

Die Tantalsäure (3) wurde nun ferner einem fünfstündigen Kohlenfeuer ausgesetzt. Bei der Besichtigung mit dem Mikroskope zeigten sich nun Gruppen von Krystallen. Die Dichtigkeit hatte sich wiederum vermehrt, und sie zeigte das specifische Gewicht von 7,529 (4).

Durch ein erneutes Kohlenfeuer, das sechs Stunden hindurch dauerte, wurde die Dichtigkeit dieser Säure (4) nur wenig verändert. Sie zeigte das specifische Gewicht von 7,536 (5).

Die Tantalsäure (5) setzte ich darauf einem sehr starken Kohlenfeuer aus, das elf Stunden hintereinander fortgesetzt wurde. Bei der mikroskopischen Besichtigung zeigte sich jetzt die Säure aus lauter complicirten Krystallgruppen bestehend. Die Dichtigkeit hatte jetzt bedeutend zugenommen, denn sie zeigte das specifische Gewicht von 7,914 (6).

Nun wurde die Tantalsäure (6) dem stärksten Kohlenfeuer unterworfen, das in dem Windofen, in welchem auch die früheren Glühungen geschahen, hervorgebracht werden konnte. Bei der Besichtigung mit dem Mikroskope zeigte

die Tantalsäure dieselben complicirten Krystallgruppen wie die Säure (6) und das specifische Gewicht von 7,9944 (7). Es war also nun dieselbe Dichtigkeit erreicht worden, wie sie die Tantalsäure, welche durchs Schmelzen vermittelst zweifach-schwefelsauren Kalis gewonnen worden war, erhalten hatte, als sie einer Weifsgluht vermittelst eines Gebläses drei Viertelstunden hindurch ausgesetzt worden war.

Diese Säure (7) verhielt sich sehr merkwürdig, als sie dem Feuer des Porcellanofens ausgesetzt wurde. Sie verlor dadurch ihre krystallinische Structur, und nahm eine geringere Dichtigkeit an, denn sie zeigte das specifische Gewicht 7,652 (8). Es war also diese Dichtigkeit nicht sehr verschieden, aber doch nicht gleich einer andern, ebenfalls aus dem Chlorid erhaltenen Säure, welche ebenfalls der Einwirkung des Porcellanofens ausgesetzt worden war.

Es ist auffallend, dafs nur im Porcellanofen, nicht vermittelst der Weifsgluth eines Gebläses, die krystallinische Tantalsäure ihre Structur verliert, amorph wird, und eine geringere Dichtigkeit erhält. Der Unterschied kann nur darin liegen, dafs im Porcellanofen die hohe Temperatur bei weitem längere Zeit hindurch eingewirkt hat, als die des Gebläses, die nur drei Viertelstunden hindurch fortgesetzt wurde. Wenn auch nun die Tantalsäure durch die lange dauernde Einwirkung des Feuers des Porcellanofens nicht zur Schmelzung gekommen ist, so ist sie doch in einen ähnlichen Zustand versetzt worden, wie z. B. der geschmolzene Granat, der ein leichteres specifisches Gewicht hat, als der in der Natur sich findende krystallisirte Granat.

Aber bei verschiedenen Versuchen über die verschiedenen Temperaturen ausgesetzt gewesene Tantalsäure erhält man verschiedene Resultate. Als die Säure (8), welche der Hitze des Porcellanofens ausgesetzt gewesen war, mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen wurde, blieb ein Theil der Säure hartnäckig ungelöst. Es ist bemerkenswerth, dafs ungeachtet der geringeren Dichtigkeit, welche die Tantalsäure angenommen hatte, sie doch mit weit gröfserer Hartnäckigkeit der Einwirkung des zweifach-schwe-

felsauren Kalis widerstand als eine Säure vom höchsten specifischen Gewicht, die aber nicht einer so hohen Temperatur ausgesetzt gewesen war. Als die geschmolzene Masse auf die gewöhnliche Weise mit Wasser behandelt wurde, blieb neben der schwefelsauren Tantalsäure noch ein gröbliches sandartiges Pulver ungelöst, das auf einer Agatplatte fein gerieben, und von Neuem mit schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen wurde. Nachdem nun die Tantalsäure mit Wasser und zuletzt mit Ammoniak ausgewaschen worden, zeigte sie bei der mikroskopischen Besichtigung eine krystallinische Beschaffenheit, wie die Tantalsäure sie immer durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali annimmt. Als diese Säure nun der Einwirkung des Feuers im Porcellanofen ausgesetzt wurde, verlor sie diefs Mal ihre krystallinische Structur nicht; sie bestand im Gegentheil aus lauter Krystallen und hatte das hohe specifische Gewicht von 8,257 erreicht. Es ist möglich, dafs die Hitze des Porcellanofens diefs Mal nicht stark genug gewesen, um die krystallinische Structur der Säure zu zerstören, und sie amorph zu machen. Jedenfalls aber ist diese Dichtigkeit die höchste, welche ich bei der Tantalsäure zu beobachten Gelegenheit hatte.

Die Tantalsäure ist, wenn sie von aller Feuchtigkeit getrocknet ist, kein Leiter der Elektricität. Ist sie aber längere Zeit der Luft ausgesetzt gewesen, so leitet sie dieselbe wegen der geringen Menge der Feuchtigkeit, die sie angezogen hat.

Da die Tantalsäure nicht zu den stärkeren Säuren gehört, so verbindet sie sich mit starken Basen in mehreren Verhältnissen, und es ist schwer, mit Sicherheit zu bestimmen, welche von den Verbindungen die neutrale genannt werden kann. Nur durch eine lange Reihe von Untersuchungen ist es mir endlich geglückt, Verbindungen mit starken Basen, oft im krystallisirten Zustande, in einem einfachen bestimmten Verhältnifs hervorzubringen, welche man mit grofser Bestimmtheit für die neutralen Verbindungen halten kann.

Tantalsäurehydrat.

Eine so schwache Base wie das Wasser verbindet sich nicht mit grofser Verwandtschaft mit der Tantalsäure. Die Verbindung kann daher bei wiederholten Darstellungen nicht immer von ganz derselben Zusammensetzung erhalten werden.

Wenn man das Hydrat der Tantalsäure durch Zersetzung des Chlorids vermittelst Wasser darstellt, oder durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali und nachheriger Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser und Ammoniak, so enthält es zwar in beiden Fällen ähnliche Mengen von Wasser, unterscheidet sich indessen wesentlich in einer Eigenschaft. Das aus dem Chloride dargestellte Hydrat, man mag es nun mit reinem Wasser, oder zuletzt mit Ammoniak ausgewaschen haben, giebt nach dem Trocknen beim schwachen Rothglühen, wenn es sein Wasser verliert, eine sehr lebhafte Lichterscheinung. Diese scheint etwas minder stark zu seyn, wenn das Hydrat lange mit heifsem Wasser ausgewaschen worden, als wenn man es nur kurze Zeit mit kaltem Wasser und durch Ammoniak vollständig von der Chlorwasserstoffsäure befreit hat. — Die durchs Schmelzen vermittelst zweifach-schwefelsauren Kalis erhaltene Säure giebt indessen beim Glühen nie eine Lichterscheinung.

Der Wassergehalt des Hydrats wurde einfach durchs Glühen aus dem Gewichtsverluste bestimmt. Das Hydrat war so lange im Wasserbade bei 100° C. getrocknet worden, bis sein Gewicht sich nicht mehr dadurch veränderte.

Die folgenden vier Versuche wurden mit Hydraten angestellt, welche alle durch eine gemeinschaftliche Behandlung aus demselben Chlorid durchs Kochen mit Wasser und langes Auswaschen erhalten worden waren.

	I	Sauerstoff.	II	Sauerstoff
Tantalsäure	93,16	17,57	93,44	17,62
Wasser	6,84	6,08	6,56	5,83
	100,00		100,00	

	III	Sauerstoff	IV.	Sauerstoff
Tantalsäure	93,79	17,69	94,00	17,73
Wasser	6,21	5,52	6,00	5,33
	100,00		100,00.	

Bei anderen Versuchen wurden folgende Resultate erhalten:

	V	Sauerstoff	VI	Sauerstoff
Tantalsäure	93,13	17,56	93,36	17,61
Wasser	6,87	6,10	6,64	5,90
	100,00		100,00	

Bei den folgenden zwei Versuchen ist das Hydrat vielleicht minder lange getrocknet worden.

	VII	Sauerstoff	VIII	Sauerstoff
Tantalsäure	92,77	17.50	92,76	17,49
Wasser	7,23	6,43	7,24	6,43
	100,00		100,00	

Bei den folgenden Versuchen wurde das aus dem Chlorid erhaltene Tantalsäurehydrat zuletzt mit Ammoniak-Flüssigkeit ausgewaschen, bis kein Chlor im Waschwasser mehr zu entdecken war. Beim Erhitzen des getrockneten Hydrats zeigte sich die Lichterscheinung besonders stark. Es wurden folgende Resultate erhalten:

	IX	Sauerstoff	X	Sauerstoff
Tantalsäure	92,18	17,38	92,58	17,46
Wasser	7,82	6,9	7,42	6,60
	100,00		100,00	

	XI	Sauerstoff	XII	Sauerstoff
Tantalsäure	93,10	17,56	93,00	17,54
Wasser	6,90	6,13	7,00	6,22
	100,00		100,00	

Die Resultate dieser Versuche stimmen nicht gut mit einander überein. Die Tantalsäure hält das Wasser mit so schwacher Verwandtschaft gebunden, dafs durch eine sehr lange anhaltende Hitze von 100° C. mehr Wasser von dem Hydrat ausgetrieben wird, als wenn diese Hitze minder lange Zeit angewandt wird. Bei den ersten sechs Versuchen war nun in der That das Hydrat einer länger dauern-

den Erwärmung ausgesetzt worden, und hier scheint eine Verbindung von Tantalsäure und Wasser nach einem einfachen bestimmten Verhältnisse entstanden zu seyn, in welcher der Sauerstoff der Säure dreimal so viel beträgt wie der des Wassers. Die Verbindung wäre also $2\dot{H}+3\ddot{Ta}$. In einigen Versuchen, in dem dritten und vierten, ist sogar noch ein geringerer Wassergehalt, so dafs es vielleicht möglich wäre, dafs durch eine sehr lange einwirkende Hitze von 100° C. noch mehr Wasser der Tantalsäure entzogen werden könnte.

Das Hydrat der Tantalsäure, welches durchs Schmelzen der Säure vermittelst zweifach-schwefelsauren Kalis und nachheriger Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser und endlich mit Ammoniak, bis es ganz von aller Schwefelsäure befreit war, erhalten wurde, enthält im lufttrocknen Zustand mehr als 20 Proc. Ward es indessen bei 100° C. getrocknet, so wurden bei vier Versuchen folgende Mengen Wasser darin gefunden:

	I	Sauerstoff	II	Sauerstoff
Tantalsäure	92,53	17,45	93,46	17,62
Wasser	7,47	6,64	6,54	5,81
	100,00		100,00	
	III	Sauerstoff	IV	Sauerstoff
Tantalsäure	93,04	17,55	92,12	17,37
Wasser	6,96	6,19	7,88	7,00
	100,00		100,00	

Dieses Hydrat enthält also ebenso viel Wasser, wie das aus dem Chloride dargestellte, unterscheidet sich aber wesentlich, wie schon oben bemerkt worden, von demselben dadurch, dafs es beim Verlust des Wassers durchs Glühen keine Lichterscheinung zeigt.

Aus der Lösung der tantalsauren Alkalien kann man durch mehrere schwache Säuren die Tantalsäure als Hydrat fällen; sie fällt aber dann in Verbindung mit etwas Alkali, ein saures unlösliches Salz damit bildend. Wird die Fällung durch starke Säuren bewirkt, so verbinden sich diese gewöhnlich mit der gefällten Tantalsäure, und bilden eine

Verbindung, in welcher diese als Base gegen die starke Säure auftritt, und aus welcher letztere nur durch langes Auswaschen oder durch Alkalien oder durch Glühen zu trennen ist, wenn die starke Säure zu den flüchtigen gehört.

Leitet man aber durch die Lösung des neutralen tantalsauren Natrons einen Strom von Schweflichtsäuregas, so wird eine Fällung bewirkt, welche Tantalsäurehydrat ist. Schon die ersten Blasen des Gases erzeugen sogleich einen weifsen voluminösen Niederschlag, der sich schnell vermehrt. Nach wenigen Minuten ist die Fällung beendet und ein ferneres Durchleiten des Gases bringt keine weitere Veränderung hervor. Der Niederschlag kann vollständig mit kaltem Wasser ausgewaschen werden. Die Tantalsäure ist gänzlich gefällt worden, und die abfiltrirte Flüssigkeit enthält nichts davon.

Die Fällung ist unmittelbar nach ihrer Bereitung von rein weifser Farbe; nach dem Trocknen aber wird sie schwach gelblich, wird grobkörnig, und ähnelt unter der Lupe betrachtet getrocknetem Eiweifs. Sie ist nicht so hart, wie andere Niederschläge, welche durch schwache Säuren aus der Lösung des tantalsauren Natrons gefällt wurden und läfst sich leicht pulvern.

Im lufttrocknen Zustande mit concentrirter Schwefelsäure übergossen wird kein Geruch nach schweflichter Säure entwickelt. Behandelt man aber die trockene Verbindung mit Ammoniakflüssigkeit, so kann ihr dadurch eine, wiewohl sehr geringe Menge von Schwefelsäure entzogen werden, die sich nur durchs Trocknen des feuchten Salzes gebildet haben kann.

Nach dem Trocknen bei 100° C. verloren 1,248 Grm. der Verbindung 0,110 Grm. durchs Glühen. Sie enthielt also 8,81 Proc. Wasser. — Der geglühte Rückstand wurde mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen, wodurch er fast gar nicht angegriffen wurde und seine sandartige Beschaffenheit behielt. Die geschmolzene Masse wurde mit kaltem Wasser behandelt, wodurch von der Tantalsäure nur äufserst wenig gelöst wurde, das durchs Kochen

der Lösung als flockiger Niederschlag erhalten wurde. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurden noch 0,022 Grm. Tantalsäure, aber keine Spur von Natron abgeschieden. — Die ungelöste Tantalsäure wurde, um sie auf völlige Reinheit zu prüfen, mit zweifach-schwefelsaurem Kali zusammengeschmolzen, und die geschmolzene Masse durch Wasser zersetzt. Es wurde gerade eben so viel Tantalsäure wieder erhalten, wie zum Schmelzen mit dem Salze angewandt war, nämlich 1,120 Grm. Es wurden also von 1,138 Grm. der geglühten Verbindung 1,142 Grm. Tantalsäure erhalten, also beinahe eben so viel, als zur Untersuchung angewandt worden.

Da noch höchst geringe Spuren von Schwefelsäure vermittelst der Ammoniakflüssigkeit aus der Verbindung ausgezogen werden konnten, so wurde dieselbe in lufttrocknem Zustande mit Ammoniakflüssigkeit länger als 24 Stunden in der Wärme digerirt, dann mit ammoniakhaltigem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Waschwasser keine Spur von Schwefelsäure mehr zu entdecken war, und endlich mit reinem Wasser ausgesüſst. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag bestand im Hundert aus:

		Sauerstoff
Tantalsäure	92,91	17,52
Wasser	7,09	6,30
	100,00.	

Dieses Hydrat ist also ähnlich zusammengesetzt, wie das, welches durch Zersetzung vermittelst Wassers aus dem Chloride und aus der von zweifach-schwefelsaurem Kali und Tantalsäure zusammengeschmolzenen Masse entsteht.

Von letzterem Hydrate unterschied es sich aber wesentlich dadurch, daſs es während des Glühens beim Fortgange des Wassers eine lebhafte Lichterscheinung zeigte, wie das aus dem Chloride entstandene Hydrat. — Die Tantalsäure in ihren auflöslichen Salzen, und die aus dem Chloride erhaltene, ist also von einer andern Modification als die, welche einer höheren Temperatur durchs Schmelzen

mit zweifach-schwefelsaurem Kali ausgesetzt gewesen ist, und geht in diese oder eine andere Modification durchs Glühen über. — Ich werde weiter unten auf die Erscheinungen aufmerksam machen, durch welche es wahrscheinlich wird, dafs in gewissen Verbindungen die Tantalsäure von dieser Modification enthalten ist.

Das Tantalsäurehydrat ist ein guter Leiter der Electricität, auch wenn es unmittelbar, nachdem es bei 100° getrocknet worden, zum Versuch angewandt wird.

V. *Dreifsigste Reihe von Experimental-Untersuchungen über Elektricität;*
von Michael Faraday.

(Schlufs von S. 127.)

---

§. 39. Wirkung der Wärme auf Magnekrystalle.

3394. Wärme afficirt die in Magnekrystalle inducirten Kräfte (2569 bis 2573) dem Grade und vielleicht der Anordnung nach. Es giebt indefs hierüber wenig oder gar keine experimentellen Angaben und daher mag der folgende Beitrag für Temperaturen zwischen 0° und 300° F. nicht unwillkommen seyn. Es waren dazu einige neue Einrichtungen des Apparats erforderlich, deren kurze Beschreibung wohl genügend seyn wird.

3395. Zur Anbringung der Wärme und Kälte waren Bäder erforderlich. Häufig diente dazu ein Kupfergefäfs von 1,15 Zoll Breite in Richtung der magnetischen Axe, von 3,5 Zoll Länge und 7 Zoll Tiefe. Wenn es zwischen den Magnetpolen stand, lagen diese entweder gegen seine Seiten oder gegen Holzklötze, welche die Seiten berührten, so dafs der Abstand zwischen den Polen für die Zeit unverändert blieb. Der obere Theil war mit Flanell bekleidet und befand sich innerhalb des Waage-Kastens (3368);

der untere Theil ging durch ein Loch in den Magnettisch und konnte von unten durch eine Weingeistlampe erhitzt werden. Für höhere Temperaturen wurde zu diesen Bädern meistens Oel angewandt, bisweilen auch Wasser, und dann wurde dasselbe mit Oel übergossen, um Verdampfung zu verhüten und die Erzeugung von Strömen zu verringern. An dem einen Ende wurde in diefs Bad ein Thermometer eingetaucht, damit es dessen Temperatur angebe.

3396. Ein Kupfercylinder, 1,1 Zoll im Durchmesser und 3 Zoll in Tiefe, verschlossen am Boden und erweitert am oberen Rande, so dafs er auf den Rändern der Badewanne (*bath*) ruhen konnte, diente zur Aufnahme des Mediums, entweder Camphine, Wasser oder Oel, welches den Krystall oder sonstigen magnetischen Gegenstand umgab. Nothwendig bildeten sich Ströme in der Flüssigkeit, wenn sie erwärmt oder erkältet wurde; es kam darauf an dieselben um den zu beobachtenden Gegenstand möglichst zu verringern und die beschriebene Vorrichtung erwies sich zu diesem Zweck sehr nützlich. Es war auch nöthig die im Cylinder angewandte Flüssigkeit sehr rein und frei von allen Fasern und fremdartigen Stoffen zu halten, damit die Bewegung des eingetauchten Gegenstandes nicht gehindert würde.

3397. Wegen der relativen Lage des Thermometers und des zu beobachtenden Gegenstandes ist einleuchtend, dafs gleichzeitig das ersteres bei steigender Temperatur wärmer, und bei sinkender Temperatur kälter als letzterer seyn wird. Der Einflufs dieses Umstandes wurde bei vielen der Versuche beobachtet (3408); allein da der der Abkühlung viel langsamer und bei weitem regelmäfsiger als der der Erwärmung war, so wurden die hauptsächlichsten Beobachtungen bei sinkender Temperatur gemacht. Die gröfste Fehlerquelle lag in den Strömen, und diese konnte nur, und nur theilweise durch viele und langsame Beobachtungen entfernt werden. Oft zeigten sich bei den Strömen vorwaltende Richtungen, allein diesem wurde zu grofsem Maafse abgeholfen durch Beobachtungen in zwei Lagen, d. h. bei den Umschlagspunkten. Für niedrigere Temperaturen gebrauchte

ich einen kleineren Trog, wohl eingehüllt in Flanell und gefüllt mit einer vortrefflichen Kältemischung.

3398. *Wismuthkrystall.* — Der zuvor (3373) beschriebene Krystall wurde an die Torsionswaage gebracht und sein Umschlagswinkel ermittelt; er betrug 105°, und erwies sich, von Zeit zu Zeit beobachtet, bei hohen und niedrigen Temperaturen gleich. Dann wurde die Torsion gemessen, zuerst bei gewöhnlichen Temperaturen, darauf wann die Temperatur stieg und wann sie sank; sie erwies sich bei derselben oberen Temperatur gröfser beim Steigen als beim Sinken, was bei genauerer Untersuchung davon herrührte, dafs die Torsionskraft desto gröfser war, je niedriger die Temperatur des Wismuths, und dafs, wie zuvor gesagt, das Wismuth seine Temperatur später erlangte als das Oel und das Thermometer in dem Bade, wodurch es bei derselben Angabe des Thermometers im ersten Fall kälter als im letzteren war. So wie die Abkühlung eigends verlangsamt wurde, damit das Wismuth nahe die vom Thermometer angezeigte Temperatur haben möchte und die Ströme in der Flüssigkeit schwächer wären, so wurden die Beobachtungen auch stets für die besten gehalten, wenn sie bei einer stehenden oder einer sinkenden Temperatur gemacht waren.

3399. Folgendes sind die Beobachtungen einer Reihe, die mit einem silbernen Torsionsdraht bei sinkender Temperatur angestellt wurde. Der Krystall war von Oel umgeben. Der Umschlagswinkel ist, wie zuvor (3367) erwähnt, abgezogen:

Temperatur.	Torsionskraft.	Temperatur.	Torsionskraft.	Temperatur.	Torsionskraft.	Temperatur.	Torsionskraft.
279° F.	82	226° F.	105	190° F.	118	152° F.	133
272	82	219	117	186	121	149	138
265	80	215	117	183	120	141	137
258	81	212	105	180	119	133	142
251	89	209	107	177	119	131	145
245	93	204	108	173	128	119	151
240	97	199	116	165	136	114	160
235	97	197	119	156	134	92	175
230	100	193	119				

Jede Zahl in der Columne Torsionskraft, hat man zu bemerken, ist um 105 zu vergröfsern, um die experimentell beobachtete Anzahl von Torsionsgraden zu erhalten. Die Beobachtungen bei 219° und 215° sind ohne Zweifel durch Strömungen influencirt, allein ich gebe sie, wie sie beobachtet wurden. Wenn diese Zahlen construirt werden (Temperatur in einer Richtung, Torsionskraft rechtwinklich darauf), und man zieht durch die so bestimmten Punkte eine mittlere Linie, so scheint dieselbe eine gerade zu seyn[1]), wenigstens liegt Nichts in den Resultaten, was die Behauptung rechtfertigte, dafs innerhalb der Beobachtungsgränzen eine Kraftveränderung bei *einer* Temperatur verschieden wäre in Gröfse von einer Veränderung bei einer andern. Die durch eine solche Linie ausgedrückte Kraft war 162 bei 100°, und 77 bei 280°; der gesammte Verlust innerhalb dieser Gränzen ist 85 oder die Hälfte der Kraft bei der niederen Temperatur; in anderen Worten: die mittlere Veränderung beträgt 4,7 für jede 10° F.

3400. Eine andere Reihe von Beobachtungen wurde mit demselben Krystall umgeben von Wasser gemacht. 71 Beobachtungen wurden zwischen 90° und 207° ausgeführt, und darauf bei Anwendung eines kalten Bades, noch andere für Temperaturen zwischen 5° und 70° hinzugefügt, die mit den ersteren vollkommen übereinstimmten. Construirt, gaben auch diese eine gerade Mittellinie, die sich den einzelnen Beobachtungen sogar enger anschlofs als die frühere. Die Kraft war 168 bei 5°, 90 bei 270°, 131 bei 100°. Die ganze Kraftveränderung zwischen 5° und 207° war 78 oder nahe die Hälfte der Kraft bei 5°; für jede zehn Grad beträgt sie 3,86, was dem früheren Resultat sehr nahe kommt, denn diese Zahl wird 4,8, wenn

1) Die graphischen Darstellungen dieser und der folgenden Beobachtungen, die im Originale eine Quarttafel grofsen Formates füllen, sind hier, als gerade nicht unentbehrlich zum Verständnifs der Abhandlung fortgelassen, wodurch denn auch für die Stellen des Textes, welche sich auf diese Construction beziehen, kleine Aenderungen und Auslassungen nöthig wurden. P.

man die Kraft in die bei dem Krystall in §. 3399 verwandelt.

3401. Ohne äufserste Sorgfalt darf man nicht erwarten, dafs die Zahlen der verschiedenen Beobachtungsreihen bei demselben Gegenstand übereinstimmen. Der Wechsel des Mediums, welches in dem einen Fall Oel und in dem anderen Wasser war, sollte aus angegebenen Gründen (3381) keinen Effect hervorbringen, und aus denselben Gründen sollte diefs auch bei einer möglichen Veränderung derselben durch Temperaturveränderung der Fall seyn; allein jede Veränderung in dem Abstand der Magnetpole würde eine Veränderung bewirken, und ich zweifle nicht, dafs in dem ersten Falle die Pole einander näher waren und deshalb bei derselben Temperatur eine etwas gröfsere Kraft stattfand. Sehr befriedigend war es auch zu sehen, dafs mit steigender Temperatur die beiden Mittel-Linien gegen einander convergirten; bei 100° betrug der Unterschied der Torsionskraft 31, bei 200° dagegen nahe 21, wie wenn sie in der That nur die Tangenten von Curven wären und bei höheren Temperaturen coïncidiren oder parallel werden würden.

3402. Diese ersten Beobachtungen sind hinreichend zu zeigen, dafs die Differential-Magnekrystallkraft des Wismuths mit Erhöhung der Temperatur abnimmt und zwar in bedeutendem Maafse, dafs diefs in einer regelmäfsigen Progression geschieht, welche innerhalb der angewandten Temperaturgränzen keine Anzeige von einem Zeichenwechsel darbietet; dafs diese Progression innerhalb dieser Gränzen durch eine gerade Linie vorgestellt werden kann oder vielmehr — was durch die Annäherung der Linien bei höheren Temperaturen wahrscheinlich wird, — durch ein Stück einer grofsen Curve, und dafs die Rückkehr des Wismuths zu seiner ursprünglichen Kraft bei Wiederherstellung der anfänglichen Temperatur eine vollkommne ist.

3403. Es ist wichtig, nicht allein den Effect der Temperatur auf einen Wismuthkrystall als einen der verschiedenen Magnekrystalle zu untersuchen, sondern auch die

Aeufserung der Magnetkraft des Wismuths in diesem Zustand zu vergleichen mit der entsprechenden Aeufserung, wenn das Metall sich in einem andern Zustand befindet, z. B. im comprimirten Zustand oder in einem amorphen oder körnigen, in welchem es nur als diamagnetischer Körper afficirt wird. Ich comprimirte daher ein Stück körniges Wismuth in einer Richtung, und schnitt daraus ein kurzes quadratisches Prisma, welches, wenn es hing, 0,5 Zoll hoch und 0,36 Zoll dick war; die Compressionslinie war horizontal und parallel den beiden Seiten. Im Magnetfelde stellte sich diese Linie natürlich aequatorial und daher konnte das Stück, welches 128,5 Gran wog, in derselben Weise wie vorhin (3398) der Krystall dem Versuch unterworfen werden.

3404. Diefs comprimirte Wismuth wirkte sehr gut; der Unterschied in der Torsionskraft war grofs genug für die Beobachtung. Der Umschlagswinkel (*upsetting angle*) war 109° und nicht sehr bestimmt, so dafs Ströme in dem umgebenden heifsen Medium (Oel) die genaue Beobachtung hier mehr störten als es bei dem Krystall der Fall war. Diefs liefs sich vielleicht erwarten, denn es kann nicht angenommen werden, dafs ein in der hydraulischen Presse zusammengedrücktes Stück Wismuth in allen seinen Theilen eine Compressionskraft-Linie von gleicher Intensität und gleicher Richtung habe und deshalb in dieser Hinsicht einem Krystall zu vergleichen sey. Die wegen des Umschlagwinkels berichtigten Resultate waren:

bei	70° F.	Torsionskraft	:	157
»	121	» »	:	140
»	157	» »	:	119
»	194	» »	:	116
»	211	» »	:	106

3405. Sonach stehen diese Beobachtungen, wegen der Gröfse des Wismuths und der Kraft des Magnets, zwischen den zuvor am Krystall erhaltenen, und die Resultate zeigen, wie parallel die drei in ihrer Richtung und Natur gehen. Die Kraft ist 159 bei 70° F. und nur 105 bei 210°,

was für die 140° des Unterschiedes zwischen den beiden Temperaturen einen Verlust von 54 ergiebt. Nehmen wir den Kraftverlust für gleiche Unterschiede bei derselben Temperatur, so sind die Resultate sehr übereinstimmend.

	Torsionskraft bei 90°	Torsionskraft bei 207°	Kraftverlust.	
Wismuthkrystall in Oel	135	90	45 oder $\frac{1}{3}$	der Kraft bei 90°.
» » in Wasser	167	112	55 » $\frac{1}{3}$	
Comprimirtes Wismuth	149	107	42 » $\frac{1}{3,5}$	

3406. Die Data beim comprimirten Wismuth sind geringer an Zahl und liefern keine so gute Anzeige als die bei dem Krystall; allein die Resultate unterstützen doch den von Tyndall ausgesprochenen Satz, dafs die Magnetkraft im comprimirten Wismuth, was Anordnung u. s. w. betrifft, genau von derselben Natur ist, wie die in krystallirtem Wismuth. Ich habe mich bemüht einen nachträglichen physikalischen Beweis anderer Art, obwohl in derselben Richtung zu erhalten, indem ich krystallisirtes und comprimirtes Wismuth der langsamen lösenden Wirkung verdünnter Salpetersäure aussetzte; in beiden Fällen kamen Anzeichen von krystallinischer Structur zum Vorschein, aber nicht deutlich oder genügend.

3407. *Turmalin.* — Nun wurde Turmalin, ein paramagnetischer Krystall, der Wirkung der Wärme unterworfen. Der angewandte Krystall war der schon (3377) beschriebene, sein Umschlagswinkel betrug 90°. Eine Beobachtungsreihe mit dem Krystall in Wasser gemacht, erstreckte sich von 39° bis 206°, eine zweite Reihe, in Oel angestellt, ging von 79° bis 289°, und eine dritte, in Salzwasser, von 7° bis 69°.

3408. Die Progression der Zahlen ist im Allgemeinen gut, sowohl bei steigender als bei sinkender Temperatur. Die Magnetkraft im Krystall nimmt mit Zunahme der Temperatur beständig ab; es findet kein Zeichenwechsel statt. Der Kraftverlust zwischen 7° und 289° ist nahe die Hälfte der Kraft, welche der Krystall bei niederer Temperatur besitzt, und deshalb fast eben so viel als er bei höherer Temperatur behält. Bei Wiederherstellung der niederen

Temperatur kehrt die Kraft vollständig zurück. Eine bleibende Störung der specifischen magnetischen Capacität oder irgend etwas einer magnetischen Ladung Aehnliches findet nicht statt. Der Verlust steht nicht in arithmetischer Progression, sondern ist für eine gleiche Zahl von Graden gröſser bei niedrigen als bei höheren Temperaturen, und läſst sich am besten durch eine regelmäſsige Curve als Mittellinie vorstellen. Die beiden ersten Reihen stimmen sehr gut zusammen und die dritte ist bei niederen Temperaturen auch in naher Uebereinstimmung. Der Kraftverlust bei einer niederen Temperatur z. B. 0°, ist für eine selbe Zahl von Graden der Erhöhung drei Mal so groſs bei Temperaturen um 270° oder 280° herum.

3409. Die Rückkehr dieser und anderer Krystalle zu ihrem anfänglichen Zustand bei Wiederherstellung der ursprünglichen Temperatur, combinirt mit den beim Eisen, Nickel u. s. w. (3424) gemachten Beobachtungen, zeigt daſs der Magnet, als eine Kraftquelle, unverändert blieb bei einer Temperatur-Veränderung von 0° bis 300° im Magnetfeld.

3410. Dieser Turmalinkrystall (3377), zwischen den Polen eines groſsen Elektromagnets aufgehängt und durch eine Weingeistlampe bis zur vollen Rothgluth erhitzt, stellte sich mit seiner Axe gut aequatorial, doch mit verminderter Kraft; die hohe Temperatur raubte ihm also nicht seinen magnekrystallischen Charakter. Beim Erkalten kehrte er zu seinen anfänglichen hohen Zustand zurück. Bei einer früheren Gelegenheit fand ich, daſs ein gleicher, kurzer, dicker, schwarzer Krystall einen Theil seiner Kraft bei Erhitzung mit einer Weingeistlampe verlor; allein beim Erkalten wurde der Turmalin sehr magnetisch, stellte sich axial und wurde stark angezogen. Diese Anziehung lieſs sich herleiten von einer kleinen Portion Eisenoxyd an einer Stelle des Krystalls, welche durch den Dampf und die Hitze der Weingeistlampe zu Oxydul oder selbst einer niederen Stufe reducirt worden war. Digestion mit Chlorwasserstoffsäure entfernte dieses Eisen und stellte den frü-

heren Zustand des Krystalls wieder her. Diefse Thatsache zeigt, dafs eine Temperatur, welche dem Eisen oder seinem Oxydule den hohen Paramagnetismus raubt, nicht im Stande ist, den besonderen Zustand des Turmalins als Magnekrystall zu zerstören.

3411. *Kohlensaures Eisenoxydul.* — Der zuvor (3379) beschriebene Krystall dieser Substanz wurde in einem Oelbade aufgehängt, und in Temperaturen von 4° bis 293° versetzt. Der Umschlagswinkel war 96°. Eine andere Reihe wurde zwischen 0° nnd 60° angestellt und ersterer hinzugefügt. Das Ganze bildete eine sehr zusammenstimmende Beobachtungsreihe, welche einen fortschreitenden Kraftverlust nachwiefs; die Verringerung war bei niederen Graden viel gröfser als bei höheren, und im Ganzen zwischen den angewandten Temperaturgränzen sehr grofs. Der Kraftverlust ist, für eine gleiche Zahl von Graden, bei etwa 0° und 32° vier Mal so grofs als bei 280°. Die ganze Kraft ist 135 bei 300°, und bei 0° fast das dreifache, nämlich 380.

3412. Wenn krystallisirtes kohlensaures Eisenoxydul in Luft oder Oel bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt wird, so kann man fast gewifs seyn, dafs es wie eine Glasthräne (*Rupert's drop*) in Stücke springt. Mit einiger Geduld vermochte ich indefs unter den Bruchstücken, in die es unter Oel zersprungen war, drei auszulesen, welche sich durch eine Weingeistflamme bis zur Rothgluth erhitzen liefsen. Unterhalb einer sehr dunklen Rothgluth waren diese Krystalle *immer* magnekrystallinisch, stärker bei niedrigeren, schwächer bei höheren Temperaturen; so wie die Temperatur sank oder stieg erlangten sie wiederum ihre Kraft oder verloren dieselbe, und das zu wiederholten Malen. Wenn die Temperatur weiter gesteigert und eine Minute oder länger unterhalten wurde, so hörte der Krystall auf magnekrystallinisch zu seyn und verlor fast alle Magnetkraft; wurde er aber bis unter eine gewisse Temperatur abgekühlt, so war er intensiv magnetisch, und es

zeigte sich, dafs er seine Kohlensäure verloren hatte und in magnetisches Eisenoxyd verwandelt worden war.

3413. *Kohlensaurer Kalk.* — Die Kalkspathkugel war von so verhältnifsmäfsig schwacher Magnetkraft, dafs sie bei Anwendung eines metallischen Torsionsdrahts und des Logeman'schen Magnets keine genügende Anzeige lieferte, und ein seidener Torsionsfaden würde unsicher gewesen seyn. Eine sehr hohe, bis zum vollen Glühen reichende Temperatur (die höchste, welche die Flamme einer Weingeistlampe einem kleinen Rhomboëder mittheilen konnte), nahm dem Kalkspath nicht den magnekrystallischen Zustand oder das Vermögen seine optische Axe aequatorial zu stellen. Denn wiewohl die Hitze hinreichend war das Aeufsere des Krystalls (zu welchem der Wasserdampf der Flamme Zutritt hatte) in Aetzkalk zu verwandeln, blieben doch die inneren Theile magnekrystallisch uud schleppten die veränderten Theile mit sich. Diese Beharrlichkeit, verbunden mit dem schwachen magnekrystallischen Zustand des Krystalls bei gewöhnlichen Temperaturen, zeigt, dafs die Kraft sehr langsam und sehr wenig abnimmt, wenn die Temperatur von 0° bis 300° steigt.

3414. Wenn ein Krystall von *rothem Eisencyankalium* in Luft oder in Oel bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt wird, so zerspringt er in Stücke; unterhalb dieses Punktes behält er seinen magnekrystallischen Zustand unverändert, ausgenommen, dafs er sich bei höheren Temperaturen mit geringerer Kraft einstellt als bei niedrigen.

3415. Der früher (3393) beschriebene *eisenhaltige Kalkspath* führte mich auf sehr sonderbare Punkte der Untersuchung. Es schien wahrscheinlich, dafs das Eisen in dem Krystall seinen chemischen Verbindungszustand während der Einwirkung der Hitze behalten würde, wenn dabei der Krystall seine Integrität bewahrte; und, wenn dem so wäre, schien es, weil der kohlensaure Kalk viel langsamer als das kohlensaure Eisen durch die Wärme in seiner Magnetkraft verändert wird, ferner wahrscheinlich, dafs ein solcher Magnekrystall bei hinreichender Erhitzung seinen

Charakter ändern würde, daſs die magnetische Axe, welche bei niederen Temperaturen die Maximum-Axe ist, bei höheren zur Minimum-Axe oder Linie von Minimum-Kraft würde, was sich in der That bei der Untersuchung bestätigte.

3416. Es hielt sehr schwer, diese Krystalle bis über eine gewisse Temperatur zu erhitzen; bei einem gewissen Punkt, etwa 300° F., zerspringen sie plötzlich wie Ruprecht's Tropfen oder zerbröckeln. Keine vorherige langsame Erhitzung schien dem vorzubeugen. Deſsungeachtet wurden einige Stücke erhalten, sowohl in Luft als in Oel, welche, ungeachtet vieler Risse, noch so zusammenhingen, daſs sie den Krystall repräsentirten. Als diese im Magnetfeld gehörig aufgehängt wurden, stellte sich die kurze (oder optische) Axe des Rhomboëders bei gewöhnlicher Temperatur axial, bei einem dicht unter Rothgluth liegenden Punkt aber aequatorial. Lieſs man den Krystall erkalten, stellte sie sich wieder axial, und, abermals erhitzt, wiederum aequatorial. Diese Veränderung konnte viele Male wiederholt werden, ohne daſs der Krystall zersetzt zu seyn schien durch Bildung von Aetzkalk oder freiem Eisenoxyd, da er seinen Zustand und seine Eigenschaften behalten hatte. Er war in hohen und niedrigen Temperaturen magnekrystallisch, allein in den hohen verhielt er sich wie reiner Kalkspath und in den niederen wie kohlensaures Eisen. Bei niederer Temperatur war er, als Ganzes, paramagnetisch in Luft und deshalb auch in Kohlensäure. Ob er in einer gewissen intermediären Temperatur ganz aufhören würde magnekrystallisch zu seyn, ob er, als Ganzes, in Kohlensäure weder paramagnetisch noch diamagnetisch seyn, und deshalb zum Theil und für eine gewisse Temperatur der zuvor (3393) gemachten Untersuchung entsprechen würde, kann ich nicht sagen.

3417. Im kohlensauren Kalk und kohlensauren Eisen ist die kurze Axe des Rhomboëders emphatisch eine Richtungslinie und sie stellt sich, je nach der Natur des Krystalls, entweder aequatorial oder axial. Eine gegen sie

rechtwinkliche Ebene zeigt keine merklichen Verschiedenheiten in ihren einzelnen Theilen; die Kraft scheint in allen Richtungen gleich zu seyn. Sonach scheint die ganze Veränderung in dem Eisenkalkspath davon abzuhängen, dafs die Empfänglichkeit für magnetische Induction in Richtung der kurzen Axe bei Erhitzung rascher abnimmt als in der darauf rechtwinklichen Ebene, so dafs sie letztere nicht nur einholt, sondern über sie hinausgeht, während sie beim Abkühlen wieder zu derselben zurückkehrt und überholt. Die Kraft in der aequatorialen Ebene oder Richtung ist wahrscheinlich veränderlich, allein ihre ganze Schwankung scheint doch innerhalb derjenigen zu liegen, welche die axiale Richtung erleidet.

3418. Es scheint, dafs solche Krystalle wie diese sich nicht in hoher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck gebildet haben können, insofern sie jetzt eine solche Temperatur nicht zu ertragen vermögen. Sie lassen sich sogar bei hohen und bei niedrigen Temperaturen als physisch verschiedene Substanzen betrachten. Denn bei einem Körper, welcher seine Integrität nicht behaupten kann, müssen die Molecularkräfte, wenn sie eben die Masse in Theilchen zersprengen, ganz anders angeordnet seyn, als wenn sie seinem Zustand Permanenz verleihen. Die Veränderungen der magnetischen Relationen sind in beiden Fällen sehr auffallend, und vielleicht mögen die optischen Eigenschaften sich ebenfalls verändert erweisen. Die Krystalle sind, glaube ich, härter als die des Kalkspaths und immer rissiger. Derjenige Kalkspath, welcher Adern von kleinen Schwefelkieskrystallen enthält, erweist sich fast sicher von dieser eigenthümlichen Natur.

3419. Es scheint, dafs Magnekrystalle (mit Ausnahme des Eisenkalkspaths), paramagnetische wie diamagnetische, sämmtlich in gleicher Weise von der Hitze afficirt werden. Die Unterschiede der Kraft in zwei gegebenen Richtungen nimmt bei steigender Temperatur ab und bei sinkender zu, und ist bei gegebener Temperatur constant. Solche Veränderungen könnten auf verschiedene Weisen vor sich

gehen. Eine Abnahme der Kraft der stärkeren Axe durch die Wärme, würde sie eben so gut erklären wie eine Zunahme der schwächeren Axe. Solche zweifelhafte Punkte würden beseitigt werden, wenn man mit Resultaten, wie ich sie gegeben habe, andere über die *gesammte* paramagnetische oder diamagnetische Kraft eines Krystalls in gegebener Lage bei verschiedenen Temperaturen combinirte. Nach der allgemeinen Wirkung der Wärme zweifle ich jedoch wenig, dafs das Vermögen des Krystalls, eine Induction von gewissem Betrage in gegebener Richtung zu erfahren, in jeder Richtung bei steigender Temperatur geschwächt werde, und dafs die von mir gemessenen Effecte blofs die Unterschiede zwischen den gesammten Veränderungen in den beiden Richtungen sind. Nur der Versuch kann entscheiden, ob eine Kugel von Turmalin oder Kalkspath afficirt bleiben würde durch den Magnet bei Temperaturen, welche den magnekrystallischen Charakter dieser Körper verschwinden machen würden; allein es scheint fast gewifs, dafs die diamagnetische Kraft eines körnigen Stücks Wismuth gleich seyn mufs der Summe der Kräfte der verschiedentlich angeordneten Krystalltheilchen, aus denen es zusammengesetzt ist, und dafs sie verschwänden, wenn ihnen ihr magnekrystallischer Charakter durch Wärme genommen würde; es ist auch gewifs, dafs der magnekrystallische Charakter solcher Krystalle, die sich zusammenhalten können, in sehr hohen Temperaturen verbleibt.

3420. Fände es sich, dafs der absolute magnetische Charakter der Körper mit ihrem magnekrystallischen coïncidirte, würde die Untersuchung der Magnekrystalle durch Hitze ein erhöhtes Interesse erlangen. In vielen Fällen können wir die magnekrystallische Disposition der Kraft besser untersuchen als die ganze Summe der Kraft, und eine Untersuchung eines Theils des Verhältnisses der Verringerung würde uns eine bedeutende Einsicht in die Natur des Ganzen gewähren. Wenn ferner die magnekrystallischen und magnetischen Anzeigen übereinstimmten, so dafs die einen für Repräsentanten der anderen genommen

werden könnten, so hätten wir den Vortheil bei Magnekrystallen, dafs wir den (nach der Temperatur veränderlichen) Einflufs des umgebenden Mediums (3376) ganz vernachlässigen könnten. Es ist merkwürdig, dafs so wie bisher kein ungemischter Körper den Charakter seines Magnetismus in der Wärme verändert hat d. h. durch Wärme nicht von der paramagnetischen Klasse in die diamagnetische oder von dieser in jene übergegangen ist (angenommen der Raum oder sein magnetisches Aequivalent Kohlensäuregas sey der Nullpunkt), eben so auch kein einfacher Magnekrystall eine solche Umkehrung gezeigt hat; auch hat keine der drei Hauptaxen der Kraft ihren Charakter oder ihre gegenseitige Relation verändert. Diefs hat man zu bedenken, wenn man den früher (3393) erwähnten möglichen Fall eines Magnekrystalles als beim Nullpunkt betrachtet.

Aus der Richtung der Linien in der Construction geht nicht hervor, dafs von der Anwendung niedriger, für uns erreichbarer Temperaturen ein sonderlicher Zuwachs der diamagnetischen Kraft des Wismuths zu erwarten sey. Da es die hauptsächlichste diamagnetische Substanz und ein Metall ist, so hätte man lieber wünschen mögen, dafs es eine Curve ähnlich der des kohlensauren Eisens oder auch nur der des Turmalins gäbe.

§. 40. Wirkung der Wärme auf die absolute Magnetkraft von Körpern.

3421. Die Zeit ist da, zu untersuchen, welchen Effect die Wärme ausübe auf die totale Magnetkraft solcher Körper (unter Induction), welche, ob paramagnetisch oder diamagnetisch, dem Nullpunkt nahe stehen, d. h. so nahe als Wismuth oder Sauerstoff, damit wir im Stande seyen, unter anderen zu untersuchen die Beziehung der *ganzen* Kraftveränderung zu der Veränderung des Differential-Zustandes, der bei Magnetkrystallen vorkommt. Bei solchen Untersuchungen stellt sich eine bis dahin nicht vorgekommene Schwierigkeit dadurch ein, dafs die Bewegungen des Kör-

pers in gröfserem oder geringerem Maafse von dem umgebenden Medium abhängig sind; denn wenn das letztere sich durch Temperaturunterschiede veränderte, würde das erstere geschienen haben, eine Veränderung zu erleiden, die in Wirklickkeit nicht vorhanden war. Die bei einer früheren Gelegenheit (2359) gemachte Behauptung, dafs paramagnetische Lösungen nicht von der Wärme afficirt werden, kann beim gegenwärtigen Zustand unserer Kenntnisse ohne weitere Prüfung schwerlich zugegeben werden. Wenn Körper beim magnetischen Nullpunkt keine Veränderung durch die Wärme erlitten, so könnte man eine Flüssigkeit von dieser Beschaffenheit als Bad anwenden und darin die Veränderungen von starren, nicht beim Nullpunkt liegenden Körpern untersuchen; und eben so könnte man einen beim Nullpunkt liegenden starren Körper gebrauchen, um die Veränderungen der ihn umgebenden Flüssigkeiten bei Erwärmung zu ermitteln [1]); wenn ferner paramagnetische Flüssigkeiten keine Veränderungen erlitten, könnte man sie anwenden, um die Anzeigen diamagnetischer Körper, wie Wismuth und Phosphor, zu erhöhen. Mittlerweile mögen die folgenden Resultate nützlich und annehmbar seyn.

3422. Sehr begierig zu wissen, ob ein Stück *amorphes* d. h. *körniges Wismuth* die Veränderung in derselben Progression bei derselben Temperatur zeige, wie ein Wismuthkrystall, bemühte ich mich, einige Messungen zu erhalten, die mich aber nicht befriedigten. Ich gebrauchte, zwischen zugespitzten Polen, einen Stab des Metalls von 0,55 Zoll Länge und 0,12 Zoll Dicke; allein die Kraft des Wismuths war unter dem Einflufs des Logeman'schen Magnets nicht beträchtlich genug bei einem metallenen Torsionsdraht, und wenn ich einen seidenen Aufhängefaden anwandte, wurden die Anzeigen ganz überwältigt durch Strömungen in der umgebenden Flüssigkeit. Ein *Turmalinkrystall* erwies sich unter gleichen Umständen ebenso unvortheilhaft; überdiefs ist zu bemerken, dafs, da die Turmaline

1) *Royal Institution Proceedings, Jan.* 1853, *p.* 232 *oder Experimental Researches, Vol. III, p.* 400.

unter sich sehr verschieden sind, eigentlich nur Stücke von einem selben Krystall mit einander verglichen werden können.

3423. *Kohlensaures Eisenoxydul.* — Diese Substanz fand ich hinreichend paramagnetisch, um Angaben mit dem Logeman'schen Magnet zu liefern, wenn spitze Pole angewandt und 1,95 Zoll auseinander gestellt wurden. Der früher beschriebene Krystall wurde durch Abschleifen in eine Platte verwandelt und diese mit der optischen Axe oder dem kurzen Durchmesser vertical aufgehängt; sie hielt 0,6 Zoll in Länge, 0,17 in Breite und 0,37 in Dicke. Ein kleiner Kupferwürfel wurde unten daran gehängt, um ihr Gewicht in dem Oelbade zu geben, und zu verhindern, dafs sie sich im Ganzen dem einen oder dem andern Pole näherte. Die erhaltenen Resultate wurden in Curven verzeichnet; sie stimmen nicht überein mit denen, welche ich für dieselbe Substanz als Magnekrystall gegeben habe. In dem aufsteigenden Theil der Curve ist die Kraft = 157 bei 126° und = 133 bei 288°; die Abnahme 24 beträgt nur $\frac{1}{6,52}$ der Kraft bei 126°. In dem absteigenden Theil ist die Kraft = 182 bei 96° und = 125 bei 292°, der Unterschied 57 beträgt $\frac{1}{3,2}$ der Kraft bei 96°. Beide Unterschiede sind viel geringer als die bei dem Krystall von kohlensaurem Eisen, denn bei diesem war die Kraft = 255 bei 96° und = 137 bei 292°, der Unterschied also fast die Hälfte der Kraft bei 96°. Es ist also klar, dafs die Kräfte bei dem Stabe nicht in demselben Verhältnisse abnehmen wie bei dem Krystall, oder dafs sich das Medium bedeutend, obwohl in unbekannter Weise ändert, oder auch, dafs der Stab als Ganzes eine besondere Aenderung erleidet, zusammenhängend vielleicht mit der Durchkreuzung der auf- und absteigenden Curven in der graphischen Darstellung. Wenn das Oel des Bades bei Erhöhung der Temperatur einen Verlust an diamagnetischer Kraft erlitten hätte (ein Gewinn ist nicht zu erwarten), so würde das kohlensaure Eisen, aus dieser Ursache allein, einen Verlust er-

litten zu haben geschienen, der sich seinem eigenen Verlust hinzufügte. Ein solcher Effect würde streben ein umgekehrtes Resultat zu geben als in Wirklichkeit stattfand.

3424. In Zusatz zu den früheren Resultaten[1]) wurden nun Versuche mit den Metallen *Eisen*, *Nickel* und *Kobalt* angestellt, und zwar auf folgende Weise mit vieler Leichtigkeit. Ein Kupferwürfel, 0,25 Zoll in Seite, hatte winkelrecht gegen zwei seiner Seiten ein feines Loch, und in die Mitte desselben wurde ein sauberer Draht weichen Eisens von 0,05 Zoll Länge und 0,0166 Zoll Durchmesser gesteckt. Der Würfel, der 46 Gran wog, wurde wie zuvor zwischen den Polen aufgehängt, als sie 4,86 Zoll auseinander waren. Die Kraft des solchergestalt dem Magnet ausgesetzten Eisens war so grofs, dafs ein Torsionsdraht von Platin (3369) angewandt werden konnte, wodurch jeder Einwurf gegen eine mögliche Veränderung der Torsionskraft entfernt war. Die Umschlagspunkte waren sehr bestimmt und lagen 108° von einander. Die Resultate der Beobachtungen bei Temperaturen von 30° bis 288° zeigten keine merkliche Schwankung, wie wenn die Inductionskraft in dem Eisen während dieser Temperaturvariation keine Veränderung erlitten und sich stets auf dem Maximum gehalten hätte. Aus anderen Versuchen wissen wir, dafs die Kraft bei höheren Temperaturen abnimmt; dafs die Abnahme, obwohl progressiv und nicht instantan (2345), doch bei einer gewissen Temperatur sehr rasch ist, und dafs sie bei noch höheren Temperaturen wieder langsam und fast unmerklich wird. Wir haben Grund zu der Annahme, dafs wir beim Turmalin und beim kohlensauren Eisen eine gleiche Umkehrung der Curvatur haben würden, wenn wir zu sehr niedrigen Temperaturen hinabsteigen könnten.

3425. *Nickel.* — Aus reinem Nickel wurde ein kleiner quadratischer Stab von 0,09 Zoll Länge und 0,036 Zoll Dicke angefertigt. Ein Kupferwürfel ähnlich dem früheren (3424) hatte auf seiner oberen Fläche eine Höhlung; in

1) *Experimental Researches*, 2344 — 2347.

diese wurde der Nickelstab gelegt und darin durch den Aufhängedraht unbeweglich festgehalten. Das Ganze wurde nun Temperaturveränderungen ausgesetzt. Der Umschlagswinkel war 112°. Die Resultate ergaben eine Abnahme der Kraft bei höheren Temperaturen, übereinstimmend mit der allgemeinen Wirkung der Wärme; und da wir wissen, dafs die Temperatur des siedenden Oels hinreichend ist, selbst grofse Nickelmassen unempfindlich für die Wirkung gewöhnlicher Magnete zu machen, so ist glaublich, dafs zwischen 300° und 600° eine sehr rasche und interessante Reihe von Veränderungen eintreten würde.

3426. *Kobalt.* — Ein kleiner Stab von reinem Kobalt, 0,08 Zoll lang und 0,027 im Quadrat wurde in gleicher Weise an einem Kupferwürfel befestigt und der Wirkung des Magnets und der Wärme ausgesetzt. Der Umschlagswinkel war 118°. *Ein* Grund zu der Verschiedenheit der Umschlagswinkel dieser Metalle lag in den verschiedenen Verhältnissen von Länge und Breite; ein anderer wird sich weiter hin (3427) ergeben. Zwei Beobachtungsreihen lieferten ein merkwürdiges Resultat. Die zweite Reihe zunächst das, dafs, wenn man von 66° ausgeht und dann fast zu derselben Temperatur zurückkehrt, das Kobalt einen permanenten Zuwachs an Kraft von etwa 30° Torsionskraft erlangt hat; die ganze Kraft betrug etwa 380°. Diefs entsprang, wie sich zuletzt ergab, aus einer Ladung oder Coërcitivkraft, denn wenn, nach der Beobachtung von 79°, der Würfel mit dem Kobalt um 180° gedreht, der Stab also gegen die Magnetpole umgekehrt wurde, und dann wieder in seine erste Lage gebracht und beobachtet wurde, schien die Kraft des Ganzen abgenommen zu haben, und diesen Zustand behielt das Kobalt, obgleich es einige Zeit in der letzten Lage erhalten worden. In der That fand ich, dafs kleine Stücke von Eisen, Nickel und Kobalt, die zur Entfernung einer Ladung geglüht worden, hernach auf einen Moment in irgend einer Lage im Magnetfeld gehalten wurden, eine Ladung annahmen, die sie nach Fortnahme aus dem Magnetfelde behielten. Es schien, dafs, wenn sie her-

nach im Magnetfelde umgekehrt wurden, diese erste Ladung oder deren Effect zum Theil verblieb; allein bei hohen Temperaturen verliert das Metall mehr oder weniger davon; daraus entsprang der Unterschied in den Resultaten zu Anfange und Ende der zweiten Beobachtungsreihe. Bei der ersten Reihe war das Metall wahrscheinlich in einem solchen Zustand, dafs es durch die Wärme keinen permanenten Verlust erlitt, oder dafs dazu die Wärme (nur 290°) nicht lange genug angehalten hatte.

3427. Ich halte es für wahrscheinlich, dafs Eisen und Nickel ähnliche Erscheinungen wie das Kobalt zeigen würden, wenn sie nachgesucht würden, und auch dafs diese Beschaffenheit der Ladung den Umschlagswinkel von Metallstücken ändert, die in den Verhältnissen von Länge und Dicke verschieden sind.

3428. Alle Effecte dieser Ladung zugegeben, bleibt noch ein anderes Resultat in beiden Kobaltreihen stehen, nämlich die *Zunahme* der Kraft mit Erhöhung der Temperatur. Ich glaube, es ist das erste Mal, dafs ein solches Resultat erkannt worden ist. Wenn man auch für einen Augenblick glauben möchte, dafs beim Aufsteigen von 60° zu 300° die höheren Temperaturen das Metall befähigt hätten, Gegen-Ladungen, wie die (3426) vermutheten, leichter aufzugeben, so würde diefs doch nicht die *Abnahme* der Kraft bei sinkender Temperatur erklären, ohne anzunehmen, dafs die Wärme auch das Metall fähiger zur Annahme von Ladung mache, was in der That so viel heifst als sagen, dafs die Kraft gröfser sey bei hoher als bei niedriger Temperatur. Dieser Effect kann nicht abhängen von einer Veränderung im umgebenden Medium, denn das Mifsverhältnifs zwischen ihm und dem Kobalt bei gleichen Volumen ist so grofs, dafs wenn ihre Kräfte vernichtet oder verdoppelt würden, der Effect davon unter den Resultaten doch unmerklich wäre. Wenn dieses für Kobalt richtig ist, so ist es wahrscheinlich, dafs Aehnliches in gewissen Temperaturen beim Eisen und Nickel vorkommt, und dafs wir, wenn wir zu niedrigeren Temperaturen als die angewandten übergingen,

zu einer gelangen würden, welcher für jedes ein Maximum der Induction darböte und unterhalb welcher die Inductionskraft abnähme. Innerhalb der angewandten Gränzen d. h. zwischen 0° und 300° scheinen die drei Metalle in verschiedenen Theilen ihrer Bahn zu seyn; das Nickel hat die Periode des Maximums seiner Kraft schon überschritten, das Eisen befindet sich darin, und das Kobalt hat sie noch nicht erreicht. Dieſs stimmt überein mit der Wirkung der Temperatur; denn bei gröſserer Erhebung derselben verliert das Nickel zuerst seine Kraft bei etwa 650° F.[1]), dann das Eisen bei mäſsiger Rothgluth[2]), und endlich das Kobalt bei noch weit höherer Temperatur, nahe beim Schmelzpunkt des Kupfers. Dieſs erhöht das Interesse der Beziehung zwischen Wärme und Magnetismus, besonders da sie, wenn sie wohl begründet ist, wahrscheinlich für Substanzen in allen Zuständen gilt, für Gase, wie Sauerstoff, so gut wie für Metalle, wie Kobalt, in welchem Fall es seyn kann, daſs es für alle Körper, paramagnetische wie diamagnetische, eine gewisse Temperatur giebt, welche ihren magnetischen Inductionszustand am meisten begünstigt, zu einem Maximum erhebt, während dieser Zustand ober- und unterhalb derselben abnimmt.

3429. Bei der Wirkung der Wärme auf Eisen und Stahl, und deshalb auf Magnete überhaupt, hat man künftighin zu unterscheiden die auf Eisen, als vollkommen weich betrachtet, und die auf dasselbe, als vollkommen harten Stahl, sey er magnetisch geladen oder nicht. Es kann seyn, daſs ihre Wirkung auf einen Magnet, dessen Theile alle gleich hart und gleich geladen sind, sehr verschieden ist von ihrer Wirkung auf einen Magnet, wo die Theile an der Oberfläche und den Enden härter und stärker geladen sind als die übrigen, oder, wie es gewöhnlich der Fall ist, auf einen, dessen Theile nicht wie beim Stahle genau gleich sind, sondern eine Resultante von vielen Actionen geben.

3430. Bei Betrachtung dieser merkwürdigen Wirkun-

1) *Experimental Researches*, *Vol. II*, *p*, 219.
2) *Ib. Vol. III*, *p*. 442.

gen der Wärme stellt sich noch die Frage ein: Kann man durch Temperaturveränderung bewirken, dafs Substanzen einander magnetisch vorbeigehen? Es scheint bis jetzt nicht, dafs irgend eine ungemischte Substanz durch den vom Vacuum oder vom Kohlensäuregas repräsentirten Nullpunkt gehen könne d. h. sich aus dem paramagnetischen Zustand in den diamagnetischen überführen lasse und umgekehrt; diese Zustände sind durch den Nullpunkt definirt, und insofern würde er ein wahrer und natürlicher Nullpunkt seyn. Ferner kann man sagen: Wenn gleiche Volume von verschiedenen Körpern in derselben Gestalt bei verschiedenen Temperaturen einer gleichen Magnetkraft ausgesetzt würden, so dafs ihre Kräfte in ihrer vollen und wahren Beziehung sich durch eine graphische Construction ausdrücken liefsen, — würden die diese Kräfte vorstellenden Linien einander schneiden? So weit ich sehe, würden sie es nicht; allein die Resultate sind bis jetzt zu gering an Zahl und zu unvollkommen in ihrer Natur, als dafs eine strenge Folgerung gerechtfertigt seyn könnte.

VI. *Ueber die Plateau'schen Versuche mit Flüssigkeiten, welche der Wirkung der Schwerkraft entzogen sind; von Beer in Bonn.*

In dem 96. Bande dieser Annalen habe ich die Grundformel für die Theorie der von Plateau entdeckten Erscheinungen aufgestellt, welche eine der Schwerkraft entzogene Flüssigkeit darbietet; auch findet man dort die nächst gelegenen Folgerungen aus jener Formel abgeleitet. Seither habe ich diesen Gegenstand weiter verfolgt und theile hier die hauptsächlichsten Ergebnisse meiner Untersuchung mit, indem ich die Entwickelung für eine Gelegenheitsschrift aufbewahre.

1. Sämmtliche Rotations-Gestalten, welche bei einer der Schwere entzogenen und im Zustande der Ruhe befindlichen Flüssigkeit auftreten können, lassen sich mit Hülfe der elliptischen Functionen berechnen. Der unbegränzte Cylinder ist, als Ganzes genommen unter den regulären möglichen Flächen eine Fläche *maximae areae* und deshalb labil. Wird ein solcher auf beiden Seiten eines beliebigen Querschnittes gleichförmig erschüttert, so schnürt er sich an Stellen, deren gegenseitiger Abstand dem Umfange des Cylinders gleichkommt, ein und buchtet sich an den zwischen gelegenen Stellen aus; er geht hierbei in eine Fläche über, die aus ampullenförmigen Theilen besteht, von denen je zwei einander folgende durch cylindrische Stücke verbunden sind. Es kann nachgewiesen werden, dafs diese neue Fläche als Ganzes genommen keine Gleichgewichtsfläche ist, obgleich sie aus Theilen besteht, von denen jeder für sich genommen eine Fläche *minimae areae* ist. Die Folge hiervon ist, dafs die ampullenförmigen Theile weiter anschwellen, die cylindrischen Verbindungsstücke aber dünner und länger werden, bis ihre Länge dem Umfange gleich kommt. Alsdann kann zweierlei eintreten; entweder zerreifsen die cylindrischen Stücke und der ursprüngliche Cylinder zerfällt in lauter gleich grofse und gleich weit von einander entfernte Tropfen, deren Gröfse und Entfernung sich berechnen läfst, oder es buchten sich die Verbindungsstücke in ihrer Mitte wiederum aus und es kommt eine Gestalt zum Vorschein, die aus abwechselnd gröfseren und kleineren Ampullen besteht, welche paarweise durch cylindrische Verbindungsstücke zusammenhängen. Der weitere Verlauf in letzterem Falle besteht darin, dafs sich die ampullenförmigen Theile senkrecht zur Axe ausdehnen, während die Verbindungsstücke dünner und länger werden, bis schliefslich ihre Länge und ihr Umfang einander gleich sind. Sobald diefs eingetreten ist, können, um nur eines der beiden möglichen Fälle Erwähnung zu thun, die cylinlindrischen Theile zerreifsen, und der ursprüngliche Cylin-

der zerfällt, in abwechselnd grofse und kleine Tropfen, deren Durchmesser und Centrale sich leicht berechnen läfst.

2. Die Revolutions-Flächen, welche eine der Schwerkraft entzogene Flüssigkeit, während einer gleichförmigen Rotation begränzen können, lassen sich durch elliptische Functionen darstellen, sobald sie mit zwei in der Rotations-Axe befindlichen Scheiteln versehen sind. Für diese Flächen ergeben sich folgende Gesetze. Wenn man die Winkelgeschwindigkeit der Rotation zum Argumente nimmt, also sich nach den Gestalten fragt, die bei ein und derselben Masse auftreten können, wenn ihre Geschwindigkeit nach und nach wächst, so findet man, dafs zunächst auf die Kugel eine Reihe von sphäroïdartigen Gestalten folgt, deren Abplattung zunimmt. Bei einer gewissen Winkelgeschwindigkeit θ_1 geht die sphäroïdartige Gestalt in die Fläche über, welche wir in der oben erwähnten Abhandlung durch 3 bezeichnet haben. Bei derselben Winkelgeschwindigkeit θ_1 tritt aber auch noch die tellerförmige Fläche 5 auf, und bei wachsender Geschwindigkeit erhält man bis zu einer gewissen Gränze θ_2 zwei Reihen möglicher Gestalten. Die zwei Gestalten, welche sich derselben Geschwindigkeit zuordnen, sind beide in der Richtung der Rotationsaxe eingedrückt; in derjenigen Reihe, welche von der Fläche 3 ausgeht, nimmt die Abplattung bei wachsender Geschwindigkeit zu, in der Reihe aber, die von der Fläche 5 ausgeht, nimmt sie ab. So kommt es, dafs sich die Gestalten einander nähern und an der Gränze θ_2 zusammenfallen. An dieser Gränze giebt es also wiederum nur *eine* mögliche Gestalt, und wenn die Geschwindigkeit über θ_2 hinauswächst, so kann die rotirende Flüssigkeit nicht mehr von einer Fläche begränzt werden, die mit Polen versehen ist; alsdann treten ringförmige Flächen auf, welche durch hyperelliptische Integrale dargestellt werden.

Ganz anders wie eben gestalten sich die Verhältnisse, wenn man, wie Laplace diefs bei den Rotations-Ellipsoïden und Liouville bei den ungleichaxigen Ellipsoïden gethan hat, das Rotations-Moment zum Argumente nimmt,

oder die Summe der Flächen, welche die *Radii vectores* der einzelnen Theilchen in der Zeiteinheit beschreiben. Wenn das Rotations-Moment wächst, so folgen auf die Kugel zunächst wiederum wie vorhin die sphäroïdartigen Flächen bis die Fläche 3 auftritt. Hierauf kommen Flächen, die in der Richtung der Rotationsaxe eingedrückt sind, die also um die Pole herum concav-concav, in der Gegend des Aequators convex-convex sind. Und die Folge dieser Flächen wird von der tellerförmigen Fläche 5 geschlossen, welche für ein bestimmtes Moment auftritt, über welches hinaus nur mehr ringförmige Gestalten möglich sind. Hier nimmt folglich die Verkürzung in der Richtung der Drehaxe fortwährend zu, und liefert uns also die Theorie dieselben Gestalten und in derselben Aufeinanderfolge, wie wir sie im Versuche beobachten.

VII. *Bemerkungen zur Stereoskopie, ins Besondere zur Erklärung des Glanzes zweifarbiger Bilder; von Dr. phil. J. J. Oppel.*

Bekanntlich sind die trefflich gezeichneten, von Hrn. Professor Hessemer herausgegebenen stereoskopischen Bilder von Polyëdern mannichfacher Form, die, für das rechte und das linke Auge geometrisch projicirt, im Stereoskope als vollkommene Reliefs erscheinen. Ich versuchte es, auf ähnliche Weise auch *krummlinige* Gebilde zu zeichnen, und kam, durch geometrische Projection der nöthigen Anzahl von Punkten für beide Augen und Verbindung dieser Punkte durch freie Handzeichnung, mit folgenden Figuren zu Stande:

1) eine einfache Ringkugel, aus horizontalem Aequator und sechs Meridianen bestehend;
2) eine konische Spirale von vier Windungen (Schraubenlinie auf einer gedachten Kegelfläche mit horizontaler, dem Auge zugekehrter Axe);

3) eine kranzförmige Wellenlinie von 7 Wellenlängen, in einer gedachten Cylinderfläche mit verticaler Axe liegend (so dafs die beiden, alle Wellenberge und alle Wellenthäler tangirenden Ebenen horizontal liegen und von der gedachten Cylinderaxe rechtwinklich geschnitten werden);
4) eine rechtsgewundene und
5) eine linksgewundene cylindrische Spirale von je vier Windungen (Schraubenlinie mit horizontaler, auf der mittleren Gesichtslinie rechtwinklicher Axe);
6) eine ebensolche *doppelte* Schraubenlinie, nämlich eine rechtsgewundene und eine linksgewundene in einander.

Die letztere ist, wegen der grofsen Verschiedenheit beider Bilder und wegen der Menge der sich kreuzenden Linien, am Schwierigsten deutlich aufzufassen; die übrigen erscheinen auf den ersten Blick. Auffallender Weise zeigte sich eine nach denselben Principien construirte *aufrecht* stehende Schraubenlinie *nicht* entschieden *als* Relief, sondern wurde eben so leicht als flache Zeichnung erblickt, was ich mir dadurch erkläre, dafs die beiden Bilder, bei der verhältnifsmäfsig geringen Höhe der Windungen, *zu wenig von einander verschieden* sind, und das Auge, von der Vorstellung des ebenen Papiers ausgehend, diese *geringe Abweichung verträgt*, ohne dafs es deshalb aufhört, die Figur als *eine ebene* anzuschauen. Bei der horizontalen Schraube, wo die Verschiedenheit beider Bilder weit gröfser ausfällt, ist Diefs nicht möglich.

Verschiebt man bei der letzteren das eine Bild so weit, dafs dessen erste Schraubenwindung nicht mehr mit der ersten, sondern mit der *zweiten* Windung des andern Bildes coïncidirt, so erscheint die Schraube auf einer Cylinderfläche mit (nicht mehr kreisrunder, sondern) *elliptischer* Basis, deren grofse Axe vertical oder horizontal (dem Auge zugekehrt) liegt, je nachdem die Verschiebung vorwärts oder rückwärts, resp. rechts oder links geschehen, — wie sich diefs aus dem Principe derartiger Zeichnungen gar

wohl erklärt. Ebenso begreiflich ist es, dafs, wenn man bei der unter No. 2 genannten konischen Spirale beide Bilder *vertauscht*, so dafs nun die Spitze des Kegels nicht mehr dem Auge zugekehrt, sondern von ihm abgewendet erscheint und dasselbe von der Basis aus in den Kegel hinein, wie in einen hohlen Trichter blickt, die Höhe dieses Kegels *gröfser* (die Seitenwand *steiler*) erscheint, als im ersten Falle; eine Beobachtung, die man bei ähnlicher Vertauschung auch an den Hessemer'schen Bildern, oder an einer einfachen Pyramide machen kann.

Stellt nämlich L Fig. 17 Taf. IV das linke, R das rechte Auge und ab die Ebene beider Spiegelbilder vor, so wird, wenn z. B. s das mit dem rechten, t das mit dem linken Auge gesehene Bild eines und desselben Punktes ist, das Auge diesen Punkt *vor* die Bildfläche nach n, — vertauscht man aber beide Bilder, so wird es ihn begreiflicher Weise *hinter* diese Fläche nach m versetzen, und es ist leicht einzusehen, dafs $mo > no$ seyn wird. (Bezeichnet man z. B. die Distanz La der Augen von der Bildfläche mit D, den Abstand LR beider Augen von einander mit d, und den Abstand st beider Bildpunkte mit δ, so ergiebt sich bei dem Parallelismus von La und mn leicht, dafs

$$no = \frac{D\delta}{d+\delta} \text{ und } mo = \frac{D\delta}{d-\delta},$$

folglich das *Verhältnifs* beider Linien zu einander, — von D *unabhängig* —, $= (d-\delta):(d+\delta)$, und somit mo in diesem sehr merklichen Verhältnisse *gröfser* ist).

Die (nicht für alle Augen ganz leichte) Auffassung der kranzförmigen Wellenlinie No. 3 (gleichfalls einer doppelt gekrümmten Curve), ward durch eine nachträglich angebrachte *Kettenlinie* in Gestalt eines hängenden Fadens, der sich von einem der hinteren Wellenthäler zu einem der vorderen erstreckt, noch merklich erleichtert.

Ueberhaupt aber stellt sich der *vollkommenen* Wirkung derartiger stereoskopischer Zeichnungen noch eine Schwierigkeit entgegen, die wohl nicht zu beseitigen seyn wird, und auf welche meines Wissens noch Niemand aufmerksam

gemacht hat. Es kann nämlich im günstigsten Falle höchstens gelingen, die fraglichen Bilder so zu zeichnen, dafs *jeder* Punkt derselben *für das directe Sehen*, d. h. für die auf ihn gerichteten *beiden Augenaxen* an der gehörigen Stelle erscheint. Während nun aber beim Betrachten eines (in solcher Nähe gesehenen) *körperlichen Gegenstandes* das Auge von Punkt zu Punkt weiter gleitet, erleiden zugleich die Projectionen der *indirect* (*aufserhalb* der Augenaxe) noch mitgesehenen Punkte auf der Retina eine *relative Verschiebung*, die durch ebene Zeichnungen nicht nachzuahmen ist, und deren Mangel sich namentlich bei solchen Figuren, wo die Kanten oder Striche nahe bei einander liegen und sich mannichfach durchkreuzen, in störender Weise bemerklich machen kann. —

Fortgesetzte Beobachtungen in Betreff der im vorigen Jahresberichte des Vereins angedeuteten Theorie des *Glanzes zweifarbiger stereoskopischer Bilder* haben meine Ueberzeugung von der Richtigkeit der dort versuchten Erklärung nur befestigt. Mittelst einer leicht zu ersinnenden Dioptervorrichtung zeichnete ich ein reguläres Octaëder und ein Rhomboëder, beide mit glänzendem ächtem Goldpapier bezogen, so ab, wie sie sich für jedes der beiden Augen (in der gehörigen Entfernung) darstellen, und illuminirte deren Flächen mit Wasserfarben möglichst genau, wie ich sie sah, mit allen den durch die Reflexe benachbarter Fenster, Wände, Möbel u. s. w. hervorgebrachten Modificationen der Färbung, welche, wie vorauszusehen, für beide Augen nicht *gleich* ausfielen. Die Flächen erschienen dann, im Spiegelstereoskope betrachtet, sämmtlich *glänzend*, — nur war der Glanz, ohne Zweifel wegen mangelnder Fertigkeit im Treffen der Farbennüancen und namentlich in der Beurtheilung des Effectes der anzuwendenden Pigmente, — kein deutlicher *Metallglanz*. Die völlig genügende Ausführung würde jedenfalls die Hand eines geübten *Malers* erfordern.

Auf ähnliche Weise zeichnete ich dann (mittelst derselben Vorrichtung) eine glänzend abgedrehte *Messingkugel* von etwa $4\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser, wiederum mit Nachahmung

der mannichfachen Lichtreflexe, die für beide Augen zwar in ziemlich gleicher Farbe und Lichtstärke, aber, wie begreiflich, nicht ganz *an denselben Stellen* der Kugel erschienen. Auch bei ihr zeigte sich, ganz der versuchten Theorie gemäfs, sowohl *Relief*, als *Glanz* auf's Unverkennbarste, — doch war der Letztere auch hier in Folge der mangelhaften technischen Ausführung des Colorits eher der einer gelblichen *Glasmasse*, als der des Metalls.

Endlich liefs ich mir, um alle kleinen Fehler der Zeichnung, wie der Schattirung möglichst zu beseitigen, von einer auf der inneren Fläche versilberten *Glaskugel* (von etwa 10 Zoll Durchmesser [1])) zwei *photographische Bilder* unter dem zuvor ermittelten, für das anzuwendende Stereoskop passenden parallactischen Winkel aufnehmen, so dafs die Kugel bei beiden Aufnahmen an derselben Stelle des Pavillons stehen blieb, und nur die *Camera obscura* ihren Platz wechselte. Der Durchmesser beider Kugelbilder war genau gleich (etwa $2\frac{3}{4}$ Zoll), ebenso die Färbung und Schattirung im Ganzen, nur die einzelnen Reflexe der Fenster, Wände u. s. w. zeigten in beiden Bildern eine merkliche *Verschiebung*. Die Wirkung im Stereoskope war ganz die von mir erwartete: das deutliche Relief der dem Auge zugewandten Kugelhälfte, so wie der krystallhelle *Glanz des Glases*, war nicht zu verkennen. Nur *in der Mitte* des Doppelbildes zeigte sich ein störender, dunkler Reflex: — es war das ziemlich deutliche Spiegelbild der *Camera obscura selbst*, so wie der beiden dabei stehenden Personen, das natürlich, als der einzige Gegenstand, der seine Stellung gegen die aufzunehmende Kugel *geändert* hatte, an jener parallactischen Verschiebung sämmtlicher Reflexe *nicht Theil nahm* und bei beiden Bildern genau im Centrum der Kugel erschien. Fafste das Auge einmal diesen mittleren Reflex als einen wirklichen, im *Inneren* der hohlen Kugel stehenden kleinen *Gegenstand* auf, so ward die Vorstellung des Spiegelglanzes der *ganzen* Oberfläche dadurch nicht länger beeinträchtigt oder gestört.

1) Eine *Metall*kugel von der nöthigen Gröfse stand mir nicht zu Gebote.

VIII. *Ueber eine Pseudomorphose des Kupfers; von Adolph Kenngott in Zürich.*

Unter einer Anzahl schöner Minerale, welche der Hr. Consul Wanner der mineralogischen Sammlung des hiesigen Polytechnicums geschenkt hat, befindet sich ein Stück Kupfer, welches von *Corocoro* in *Peru* stammt und auf der Etiquette die Bemerkung: „*Cuivre natif hexagonal! nouveau et très-rare*“ enthielt. Es stellt dasselbe nämlich eine Gruppe unregelmäſsiger anscheinend hexagonaler Krystalle dar, welche, sich mannichfach durchkreuzend, mit einander verwachsen sind. Die Oberfläche derselben ist rauh und würde, wenn überhaupt nicht die vorliegenden Gestalten darauf hinwiesen, sogleich an eine Pseudomorphose denken lassen. Hierbei fiel mir ein, daſs, wie ich in meiner Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen im Jahre 1854, S. 150 berichtete, Hr. Dr. E. Söchting in der Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften II, S. 30 eine Pseudomorphose des Kupfers nach Aragonit beschrieben hatte, über welche er mir auch später brieflich mittheilte, daſs diese Pseudomorphose die Form der Aragonitkrystalle von Molina in Spanien und von Bastènes unweit Dax, mit mehrfacher Durchwachsung von Seiten ähnlich gestalteter Krystalle habe. Das Kupfer habe sich besonders in der Nähe der Kanten abgelagert, so daſs es in der Mitte der Flächen sehr dünn sey, an einzelnen Stellen der Aragonitkern erkennbar werde, und daſs er jetzt dieses Vorkommen als Umhüllungspseudomorphose anspreche. Als wahrscheinlichen Fundort gab er in der angeführten Zeitschrift den *Lake superior* an, doch habe ihm Hr. Prof. Breithaupt ein höchst ähnliches Stück gezeigt, welches direct aus Bolivia stamme, wo dergleichen nicht selten sey. Es dürfte daher auch das von ihm beschriebene Stück von Bolivia gekommen seyn.

Zu der Ansicht berechtigt, daſs das mir vorliegende

Stück auch in die Kategorie der beiden genannten gehöre und dafs der Fundort Corocoro in Peru der richtige sey, von welchem Fundorte auch noch einige andere Exemplare Kupfer beilagen, untersuchte ich es und theile das Resultat hier mit.

Die anscheinend hexagonalen Krystalle sind durchaus Kupfer und Verdrängungspseudomorphosen, das Endresultat der Bildung, welche Hr. Dr. Söchting in ihrem Anfange als Umhüllungspseudomorphosen beschrieb. Die einzelnen Krystalle, welche, sich mannichfach durchkreuzend, verwachsen sind und an ähnliche Gruppen der Aragonite von Molina und Dax erinnern, haben das Aussehen, wie es die Fig. 13 Taf. IV angeben soll; sie sind sechsseitige Prismen mit basischen Flächen, die Flächen sind sämmtlich concav und die scharf hervortretenden Kanten meist gekrümmt, so dafs die Krystalle in der Mitte am dünnsten sind. In Mitte der Basisflächen zeigt sich bei der Mehrzahl eine unregelmäfsige mehr oder minder starke Vertiefung, welche, wie die Concavität der Flächen überhaupt und die eingebogenen Kanten, auf eine Contraction der Massentheile hinweist. Die Oberfläche ist rauh, als wenn eine Säure stark anfressend eingewirkt hätte, dabei die Oberfläche fast ganz rein und metallisch glänzend, so stark als es die rauhe körnige Oberfläche gestattet. Aufser den scharf hervortretenden Kanten laufen in den Prismenflächen parallel den Kanten ein bis mehrere Leisten herab und an manchen Kanten und auf einzelnen Flächen sind herablaufende einspringende Winkel sichtbar, welche sämmtlich auf zwillingsartige Verwachsung hinweisen, durch welche die einzelnen anscheinend hexagonalen Krystalle gebildet sind.

Es versteht sich von selbst, dafs hier von einer genauen Messung der Kantenwinkel nicht die Rede seyn kann, wie sie Hr. Dr. Söchting an seinem Krystalle anstellen konnte, der die Aragonitmasse vorherrschend zeigt; ich versuchte jedoch an einem Krystalle die Winkel zu bestimmen, welcher die am meisten ebene Basisfläche zeigte und ich konnte dadurch finden, dafs die Formen auf die des Aragonits zu-

rückführbar sind, wenn auch das Aussehen der Krystalle nicht ganz mit den Aragonitkrystallen von Molina und Dax übereinstimmt.

Die Gruppen dagegen sind insofern übereinstimmend, als sich eine Anzahl solcher nahezu gleich grofser unregelmäfsiger Krystalle durchkreuzen, wie es bei den Aragoniten von Molina öfter der Fall ist. Die möglichst sorgfältige Messung liefs mich finden, dafs wenn die Aragonitkrystalle zu Grunde gelegt werden, Krystalle der Combination $\infty P . \infty P \breve{\infty} . 0 P$ als Drillinge verwachsen sind, deren Hauptaxe gemeinschaftlich ist und deren Nebenaxen sich unter 60° durchkreuzen. Ich habe zu diesem Zwecke, wie Fig. 14 Taf. IV zeigt, drei Aragonitkrystalle $\infty P . 0 P$ in der Projection auf die Basisfläche dargestellt, welche sich auf die angegebene Weise durchkreuzen und den Umrifs der Basis an dem untersuchten Krystalle in vergröfsertem Maafsstabe gezeichnet, wie derselbe den drei Individuen entspricht. Dabei sind durch die starken Linien in den Aragonitformen diejenigen Theile hervorgehoben, denen parallele Theile entsprechen, bei einzelnen auch die Projection von $\infty P \breve{\infty}$ beigefügt, wo sie hier erscheint. So ist *bc* die Längsfläche des einen Individuum, *bm* und *cn* die Prismenflächen, zu welchem Individuum auch die Prismenkante *g* mit den Prismenflächen *gσ* und *gr* gehört. Dasselbe springt etwas hervor und bildet an dem Krystalle einspringende Kanten. *maih* deutet das zweite Individuum an, *ih* ist die Längsfläche, *ia* und *am* sind Prismenflächen, *a* die Prismenkante. *ndeσ* ist das dritte Individuum, *dn* und *de* sind Prismenflächen, *d* ist die Prismenkante, *eσ* ein Stück der Längsfläche. Bei *h* tritt eine Prismenfläche des dritten Individuum mit der Längsfläche des zweiten zusammen; der übrige Theil ist durch die Verwachsung unausgebildet. — Ein anderer Krystall läfst wohl den Gedanken aufkommen, dafs auch die Zwillingsbildung nach ∞P vorkommt, jedoch sind, die Concavitäten desselben nicht geeignet, dies sicher zu stellen; er ist vielmehr aus einer gröfseren Anzahl von Individuen zusammengesetzt, wie die mehrfachen Leisten auf

den Prismenflächen angeben und dadurch die Winkel ganz unregelmäſsige und sehr verschieden, mehr als es selbst Aragonitkrystalle zeigen.

Jedenfalls ist das beschriebene Stück von besonderem Interesse, weil hier die Pseudomorphose vollendet ist, und durch dasselbe wird auch der Fundort genau bestimmt.

Von demselben Fundorte sind noch Exemplare Kupfer da, welche groſse lockere Haufwerke kleiner unregelmäſsiger Kupferkrystalle darstellen, welche wahrscheinlich als krystallinischer Niederschlag aus einer Auflösung entstanden sind, in Folge einer reducirenden Einwirkung, wozu kupferhaltige Minerale das nöthige Material lieferten.

Da keine näheren Angaben vorlagen, so ist über das besondere Vorkommen nichts zu sagen; nur lassen grünliche pulverulente Theilchen, welche den beschriebenen Krystallen anhängen, vermuthen, daſs ein thoniges Gestein die Krystallgruppen barg.

IX. *Schluſsworte an Hrn. W. Siemens über das telegraphische Gegensprechen; von E. Edlund.*

Hr. W. Siemens hat im letzten Septemberheft dieser Annalen eine Antwort meiner Bemerkungen zu seinem ersten Aufsatze gegeben, welche mich veranlaſst noch einige Worte über diesen Gegenstand hinzuzufügen. Um den geehrten Leser nicht zu ermüden, werde ich mich möglichst kurz fassen.

Hr. Siemens giebt mir darin Recht, daſs das magnetische Gleichgewicht im Uebertrager der gebenden Station gestört wird, während der Schlüssel der empfangenen Station aus der einen Ruhelage in die andere übergeht, und diese Störung wird in demselben Maaſse gröſser, je

gröfser der Widerstand der Zweigleitung ist. Nach der Meinung des Hrn. Siemens soll ich aber in meiner Rechnung nicht daran gedacht haben, dafs man *in praxi* nie mit vollkommen isolirten Linien zu thun hat. Durch ausgeführte Messungen auf den hiesigen Linien habe ich mehrmals gefunden, dafs unter gewöhnlichen Verhältnissen blofs nur wenige Procente des ganzen Stromes durch Nebenschliefsungen verloren gehen, auch wenn die Linie von bedeutender Länge ist. In diesen Fällen gilt also meine Rechnung in ihrer vollen Strenge. Für den Fall aber, dafs die Nebenschliefsungen so grofs werden, dafs durch dieselben ein bedeutender Theil des Stromes in die Erde übergeht, wird es aus einer anderen Ursache *ganz nothwendig*, dafs die fraglichen Störungen durch Verminderung des Widerstandes in der Zweigleitung so klein wie möglich gemacht werden. In diesem Falle ist nämlich der abgehende Strom grofs und der ankommende klein. Der Uebertrager mufs deswegen sehr empfindlich gemacht werden, um den ankommenden Strom aufnehmen zu können. Da nun der gleichzeitig abgehende Strom stark seyn mufs, so sieht man leicht ein, und die Rechnung zeigt es noch deutlicher an, dafs eine weit vollständigere Compensirung hervorgebracht werden mufs als in dem Falle, dafs wenige Nebenschliefsungen in der Linie vorkommen, damit der Uebertrager nicht von dem abgehenden Strome afficirt werde. Diese vollständigere Compensirung kommt wohl zum Theil durch die Nebenschliefsungen selbst zu Stande, kann aber nur dadurch in hinreichendem Maafse bewirkt werden, dafs der Widerstand der Zweigleitung, wie in meinen Apparaten, klein genommen wird. Es wird also jedenfalls nöthig seyn, den Widerstand in der Zweigleitung so klein wie möglich zu machen. Diefs scheint auch Hr. Siemens im Allgemeinen zuzugeben, hebt aber zugleich hervor, dafs die Frage zu complicirt sey, um auf andere Weise wie durch praktische Erfahrung entschieden werden zu können. Wir kennen jedoch hinreichend die Erscheinungen des galvanischen Stromes, um in dieser Frage die

Wirkungen verschiedener Spirale im Voraus berechnen zu können, und diese Berechnungen habe ich durch die Erfahrung bestätigt gefunden.

Hr. Siemens bemerkt ferner, dafs ich der Rechnung, durch welche ich beweisen will, dafs die Verstärkung der Kette, welche durch die Verminderung des Widerstandes des Gleichgewichtszweiges nothwendig wird, nicht wesentlich in Betracht komme, ebenfalls vollkommen isolirte Leitungen zu Grunde gelegt habe, und fügt hinzu, dafs praktische Constructionen auf die ungünstigsten Voraussetzungen basirt seyn müssen. Es ist mir unmöglich einzusehen, was diese Bemerkung des Hrn. Siemens eigentlich bezwecken soll. Da ich voraussetze, dafs die Linie ohne Nebenschliefsungen ist, habe ich ja den für meinen Apparat unvortheilhaftesten Fall gewählt. Wenn Nebenschliefsungen in der Linie vorhanden sind, wird der Stromverlust, der bei Anwendung meiner Apparate entsteht, geringer im Verhältnifs zu dem Verluste bei Anwendung der des Hrn. Siemens, als wenn die Linie vollkommen isolirt ist. Mein Beweis gilt also in noch höherem Grade, wenn Nebenschliefsungen vorkommen.

Durch Verminderung des Widerstandes der Zweigleitung wird natürlich der Gesammtstrom der Kette vergröfsert, und wenn die letzte eine inconstante ist, wächst auch dadurch die Polarisation, wenn diese als dem Strome näherungsweise proportional betrachtet wird. Ich habe aber bewiesen, dafs durch diese Vergröfserung der Polarisation der Kette *der Linienstrom* nicht mehr geschwächt wird, als wenn der Widerstand der Zweigleitung gröfser und folglich die Polarisation der Kette geringer ist. Hr. Siemens sagt, dafs dieser Beweis ihm unverständlich geblieben sey, und kommt durch eine eigene Beweisführung zu dem Resultate, dafs die Polarisation von dem Hauptstrome direct abhängig ist, welchen Satz ich von vorn herein als wahr angenommen habe. Da der von mir geführte Beweis deutlich genug ist, so hoffe ich, dafs Hr. Siemens denselben beim nochmaligen Durchlesen verständlich finden werde.

und habe deswegen nicht nöthig mich hier weiter damit aufzuhalten.

X. *Die elektrische Wärmeformel betreffend.*

In dem Compendium der Physik von Quintus-Icilius (Hannover 1855) Seite 519 am Ende hat die elektrische Wärmeformel eine unrichtige Anwendung erfahren, welche vielleicht die zu kurze Erläuterung verschuldet hat, mit der ich diese Formel eingeführt habe. Die Aufnahme der folgenden Bemerkung in die Annalen dürfte deshalb von Nutzen seyn. Bezeichnet man mit V' den Verzögerungswerth des auf Wärme untersuchten Drahtstückes im Schliefsungsbogen, mit V den Verzögerungswerth des veränderlichen Theiles des Bogens, mit q und s Elektricitätsmenge und Flaschenzahl der Batterie, mit a und b Constanten, so ist die in jenem Drahtstücke erregte Wärmemenge

$$W = \frac{aV'}{1+bV}\,\frac{q^2}{s}$$

wofür man auch schreiben kann

$$W = \frac{AV'}{B+V}\,\frac{q^2}{s}.$$

In jedem Schliefsungsbogen, auf den man die Formel anwenden will, mufs ein constanter Theil von einem veränderlichen Theile unterschieden werden. In Bezug auf den, beliebig grofsen, constant angenommenen Theil bestimmt man den Werth der Constanten der Formel, am bequemsten mittels eines zum constanten Theile gehörigen Thermometers. Bei Anwendung der so bestimmten Formel auf jeden besondern Fall ist für V der Verzögerungswerth aller der Stücke des Bogens zu setzen, welche zum constanten Theile hinzugefügt worden sind. Hat man ein Stück des constanten Theiles entfernt, so ist, selbstver-

ständlich, der Verzögerungswerth dieses Stückes in Abzug zu bringen. Das beliebige continuirliche Drahtstück des Bogens, welches man in das Thermometer einschliefst und dessen Wärme man untersucht, bestimmt den Werth V' im Zähler, und bleibt ohne Einflufs auf den Nenner der Formel.

P. Riefs.

XI. *Nachtrag zu den photometrischen Untersuchungen die Constante $\frac{g}{r}$ betreffend*[1]; *von Friedrich Zöllner.*

Die Intensität eines Lichtstrahls in einem homogenen Aether wird allgemein eine Function der Amplitude und der Oscillationsdauer seyn. Bezeichnet man nun mit J und J_1 die Intensitäten zweier beliebig gefärbten Lichtstrahlen, so hat man:

$$\frac{J}{J_1} = \frac{f(a, v)}{f(a_1, v_1)},$$

wo a, a_1 und v, v_1 entsprechend die Amplituden und Oscillationszeiten der verglichenen Strahlen bedeuten. Für gleich gefärbte Lichter, also wenn $v = v_1$, hat man aber, wie bewiesen:

$$\frac{J}{J_1} = \frac{a^2}{a_1^2} = \frac{a^2 \cdot \varphi(v)}{a_1^2 \cdot \varphi(v)}.$$

Hieraus folgt für ungleich gefärbte Strahlen:

$$\frac{J}{J_1} = \frac{f(a, v)}{f(a_1, v_1)} = \frac{a^2 \cdot \varphi(v)}{a_1^2 \cdot \varphi(v_1)},$$

oder in Worten: Das Intensitätsverhältnifs zweier beliebig gefärbten Lichtstrahlen läfst sich ausdrücken durch das Verhältnifs der Producte aus den Quadraten der Amplitude in eine Function der Oscillationsdauer. Demzufolge drückt der Werth $\frac{g}{r}$ wie behauptet das Intensitätsverhältnifs der

1) Seite 389 dieses Heftes.

in der constanten Lichtquelle enthaltenen grünen und rothen Strahlen aus, nicht aber dasjenige der quadrirten Amplituden. Alles in der Abhandlung rücksichtlich dieses Punktes Gesagte wird daher streng richtig, wenn man die Werthe *g* und *r* als jene Function der Oscillationsdauer involvirend auffafst.

XII. *Ueber die Anfertigung des Barometers und das Sieden des Quecksilbers im Vacuo; von Hrn. Taupenot,*

Prof. am K. Militair-Prytaneum.

(*Ann. de chim. et de phys. T. XLIX, p.* 91.)

Um ein Barometer wohl von Luft zu befreien, mufs man das Quecksilber einige Minuten im Sieden halten, successiv an verschiedenen Punkten der Röhre und wo möglich ihrer ganzen Länge nach. Bei der gewöhnlichen, noch gegenwärtig in allen Lehrbüchern der Physik beschriebenen Methode empfiehlt man mit Recht die Operation in drei Theile zu zerfällen. Man kocht ein erstes Drittel aus, dann ein zweites, und füllt nun mit siedendem Quecksilber. Die Operation ist langwierig und hat den Uebelstand, dafs man das letzte Drittel nicht wie die beiden ersten auskochen kann. Die am Glase haftende Luft kann sich zu Blasen vereinigen, die nach einiger Zeit, in Folge der Erschütterungen des Instruments, bis zur Kammer desselben aufsteigen.

Ueberdiefs erfordert das Auskochen des ersten und zweiten Drittels einige Vorsicht, sobald das Glas etwas dick und der innere Durchmesser desselben etwas klein ist. Die hohe Temperatur, in die man das Glas versetzen mufs, und die starken Stöfse der Quecksilbersäule, welche über mehr oder weniger heifse Stellen der Röhre hinweggehen, bewirken oft ein Springen derselben.

Besonders die Eprouvetten der Luftpumpen bieten in dieser Beziehung grofse Schwierigkeiten dar. Diese Uebelstände aber verschwinden oder verringern sich sehr, wenn man über dem Quecksilber während des Siedens ein Vacuum herstellt. Dann hat man nicht mehr nöthig die Operation in drei Theile zu zerfällen. Man kann die Röhre mit einem Male ganz füllen, und, wenn man will, selbst bis zur Mündung auskochen, was gut ist und die Operation wenig verlängert. Man nimmt eine Röhre, die 10 bis 15 Centimeter länger als gewöhnlich ist, façonnirt sie vor der Lampe, wenn es nöthig ist, wenn sie z. B. zu einem Fortin'schen Gefäfsbarometer bestimmt ist, und giebt ihr an dem überschüssigen Theil *CD*, der später abgeschnitten wird, ein Paar Verengerungen *AB* (Fig. 15 Taf. IV). Diese Vorkehrung, die übrigens nicht unumgänglich ist, hat den Zweck, die Oscillationen des Quecksilbers zu mäfsigen, wenn man zum Auskochen der oberen Theile gelangt.

Bevor man die Röhre bis zur ersten Verengerung *B* füllt, d. h. bis etwas über den Ort *D*, wo sie abgeschnitten werden mufs, befestigt man an *C* das offene Ende einer Kautschuckröhre, die mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Die mit Quecksilber gefüllte Röhre legt man wie gewöhnlich auf einen geneigten Rost, evacuirt hierauf und erhitzt den unteren Theil der Röhre. Das Sieden läfst sich sehr rasch, fast ohne Schwanken und Aufstofsen bewerkstelligen, nach und nach mit immer gröfserer Leichtigkeit, so dafs die Operation innerhalb 25 Minuten beendet ist.

Diefs Verfahren hat auch das Gute, dafs das Quecksilber weniger dem Oxydiren ausgesetzt ist.

Es ist gut zu bedenken, dafs, falls die Röhre spränge, alles oberhalb des Sprunges befindliche Quecksilber in den Pumpenkörper getrieben werden würde. Obgleich die Möglichkeit eines solchen Unfalls hier viel geringer ist als bei der gewöhnlichen Methode, weil die Temperatur nicht so hoch zu seyn braucht und das Aufstofsen kaum merklich ist, so ist es doch gut, eine sehr einfache Vorsichtsmafsregel zu treffen, darin bestehend, dafs man in der

Mitte der Kautschuckröhre ein aufrechtes cylindrisches Glas *EF* anbringt (siehe Fig. 15 Taf. IV). Das fortgetriebene Quecksilber würde in diesem Glascylinder *EF* gelangen und die Luft durchlassen, wie das in den gewöhnlichen Sicherheitsröhren geschieht [1]).

Siedepunkt des Quecksilbers in verdünnter Luft.

Diese Temperatur wurde mit Hülfe des folgenden Apparates bestimmt. Eine Glasröhre *AB* (Fig. 16 Taf. IV) von solcher Weite, dafs sie zwei Thermometer in umgekehrter Stellung enthalten konnte, wurde am offenen Ende *A* so weit ausgezogen, dafs sie ein Kautschuckrohr aufzunehmen vermochte, welches zu einer Luftpumpe führte. Man gofs etwas Quecksilber hinein, liefs es sieden und erhielt es darin so lange bis die Thermometer stationär geworden waren, dabei am ersteren Thermometer die Correction gemacht. Das Sieden des Quecksilbers erfolgte unter einem Druck von 8 bis 10 Millimeter ungefähr 90° (C.) niedriger als an freier Luft. Diefs Resultat stimmt ziemlich überein mit dem vom Dalton'schen Gesetz im Voraus angezeigten, obwohl diefs Gesetz nicht richtig ist, wenn man sich von den Siedpunkten an freier Luft sehr entfernt.

Nach der Leichtigkeit des Siedens und der Dampfentwickelung zu urtheilen, würde man die Siedetemperatur für geringer halten als sie nach obigem Versuche ist. Allein dieser Versuch ist mit so viel Sorgfalt angestellt, dafs er Vertrauen verdient. Wegen seiner Einfachheit ist er übrigens leicht zu wiederholen und er eignet sich selbst in Vorlesungen gemacht zu werden, als Beispiel vom Einflufs des Drucks auf die Temperatur des Siedens von Flüssigkeiten.

1) Noch zweckmäfsiger würde ich es halten, statt des Glascylinders, eine kleine zweihalsige Flasche einzuschalten, in welcher das Quecksilber, wenn es zurückgetrieben wird, zu Boden fällt und die Luft frei über sich hinwegstreichen läfst. Ich habe eine solche Vorrichtung schon längst bei einem der Manometer meiner Luftpumpe anbringen lassen, wodurch das Eindringen von Quecksilber in den Pumpenkörper rein unmöglich gemacht wird. P.

XIII. *Ueber die Geschwindigkeit des Lichts in Wasser bei verschiedenen Temperaturen.*

Um die Lichtgeschwindigkeit in Wasser bei verschiedenen Temperaturen zu studiren, wollte Fresnel das von einer engen Spalte ausgehende Licht durch zwei gleiche, mit Wasser gefüllte Röhren gehen lassen, dann die eine Röhre erwärmen, und beobachten, welche Verschiebungen dadurch bei den Interferenzfransen entstehen würden. Er führte aber diese Versuche nicht aus, sondern liefs nur einen Apparat construiren, der später Eigenthum von Arago wurde. Diesen Apparat bekam Hr. Jamin im Jahre 1850 geliehen, um die Versuche auszuführen; allein er fand denselben mangelhaft und da er auch noch auf andere Schwierigkeiten stiefs, so liefs er die Untersuchung fallen, und nahm sie erst neuerdings mit Hülfe seines Interferential-Refractors (siehe Annalen Bd. 98 S. 345) wieder auf.

Zwischen den Parallelplatten dieses Refractors stellte er zuvörderst einen Glastrog auf, der seiner Länge nach und parallel den durchgehenden Strahlen eine lothrechte Scheidewand besafs. Anfangs war die eine Zelle mit Wasser gefüllt und die andere leer. Er beobachtete dann in dem reflectirten Lichtbündel das Bild der Scheidewand als eine lothrechte Linie, welche die Fransen, die horizontal waren, winkelrecht trafen, ohne sich zu beugen. Nun brachte er Eis in die leere Zelle, und erkältete dadurch die Scheidewand; die Strahlen, welche die Scheidewand streiften gingen durch kälteres Wasser als die anderen, und diefs mufste eine Aenderung in den Fransen bewirken; sie beugten sich in der Nähe der Scheidewand und der Sinn der Verschiebung zeigte, dafs der Brechungsindex des Wassers mit sinkender Temperatur zunahm. Auf diese Weise überzeugte er sich zuvörderst, dafs dieser Index kein Maximum bei 4° C. hat wie die Dichtigkeit.

Zur genaueren Untersuchung nahm er nun zwei solche Tröge (aber ohne Scheidewände), die durch einen mit Baum-

wolle ausgestopften Zwischenraum von 12 Millimeter von einander getrennt waren. Der eine enthielt Wasser von 0°, der andere allmählich erwärmtes. Er mafs dann die Verschiebung der Fransen mittelst eines Compensators und die Temperatur des Wassers, das übrigens fleifsig umgerührt wurde, mittelst Thermometer. Auf diese Weise erhielt er für den Brechungsindex des Wassers von 0°—30°C. eine Reihe von Werthen, die mit steigender Temperatur sehr regelmäfsig abnahmen, nichts Eigenthümliches bei 4° zeigten, und sehr genau der empirischen Formel entsprachen:

$$K_t = K_0 - 0{,}000012573\,t - 0{,}000001929\,t^2.$$

Eis bricht bekanntlich das Licht weniger als Wasser und aus obigen Versuchen würde folgen, dafs im Moment des Gefrierens die Lichtgeschwindigkeit einen plötzlichen Sprung machen würde. Allein dem ist nicht so. Wenn bei dem ersten Versuch das Wasser an der Scheidewand gefriert, so sieht man in diesem Moment eine Umkehrung der Fransen eintreten, d. h. diese wird im Wasser, dessen Index abzunehmen anfängt, nachdem er bei 0° sein Maximum erreicht hat, gleichsam vorbereitet. Der Brechungsindex hat wirklich ein Maximum, aber dieses liegt bei 0°. (Auszug aus d. *Compt. rend. T. XLIII, p.* 1191.)

XIV. *Angebliche Ersteigung des Chimborasso.*

In der zu San Francisco, in Californien, erscheinenden Zeitung *l'Echo du Pacifique* vom 5. Januar 1857, welche mir von Hrn. A. v. Humboldt gütigst mitgetheilt worden ist, berichtet der französische Reisende Hr. Jules Remy, dafs es ihm, in Begleitung des Engländers Hrn. Brenckley geglückt sey, am 3. November 1856 den Gipfel des Chimborasso zu ersteigen, — und zwar im Nebel, ohne es selbst zu merken (*sans nous en douter*). Er beobachtete

nämlich den Siedpunkt des Wassers zu 77°,5 C. (bei +1°,7 Lufttemperatur) und als er hieraus, nach seiner Regel [1]), die von ihm erreichte Höhe berechnete, fand er dieselbe gleich 6543 Meter, wenig abweichend von Hrn. v. Humboldt's trigonometrischer Messung bei Riobamba nuevo, in der Hochebene Tapia (2891 Meter über der Südsee), welche für den Gipfel 6544 Meter ergab.

Begreiflicherweise kann Hr. Remy's Messung ein zuverlässiges Resultat nicht gewähren, da eine gleichzeitige Beobachtung des Luftdrucks und der Temperatur am Meere fehlt. Indefs war es doch interessant zu untersuchen, welches Resultat sich unter den wahrscheinlichsten Voraussetzungen durch eine rationellere Berechnungsweise als die des Hrn. R. ergeben würde. Ich habe mich daher dieser kleinen Mühe unterzogen, und die Höhe unter den beiden Hypothesen berechnet, dafs am Meere die Lufttemperatur 27°,5 C. oder 26°,5 C. geherrscht habe, und der Barometerstand 760^{m},0 bei 0° gewesen sey. Der Siedpunkt 77°,5 C. auf dem Gipfel entspricht, nach Regnault's Tafel [2]) einem Barometerstand von 320^{mm},20 bei 0°, und die Lufttemperatur war + 1°,7 C., wofür hier 1°,5 genommen seyn mag. Nach diesen Daten geben die Oltmanns'schen Tafeln, die angeblich von Hrn. R. erstiegene Höhe, in der ersten Hypothese (27°,5 C.) = 7328^{m},2, und in der zweiten (26°,5) 7314^{m},5!

Hienach kann denn wohl die Messung des Hrn. R. (der auch nichts von den Beschwerden verspürt haben will, mit denen andere Reisende schon in einer viel weniger verdünnten Atmosphäre, als die angeblich von ihm erreichte, zu kämpfen gehabt haben) keinen Anspruch auf Glaubwürdigkeit machen. Nach Hrn. v. Humboldt's trigonometrischem Resultat hätte er, falls er wirklich den Gipfel erstieg, den Siedpunkt etwa 2°,25 zu niedrig gefunden, — vielleicht in Folge des verminderten Drucks auf den Behälter seines Thermometers. P.

1) Nach dieser Regel, die er bei wiederholten Reisen in dem Hawai-Archipel und den tropischen Cordilleren bewährt gefunden haben will, erhält man die Höhe, in Metern ausgedrückt, wenn man den Unterschied der Siedpunkte unten und oben (nach dem Centesimalthermometer) mit der Zahl 290,8 multiplicirt.

2) Annalen Ergänzungsbd. II, S. 177.

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.

Wagenschieber sc.

1857. ANNALEN No. 4.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND C.

I. *Photochemische Untersuchungen;*

von R. Bunsen und H. Roscoe.

Dritte Abhandlung.

2. Erscheinungen der photochemischen Induction.

Die Verwandtschaft oder die Kraft, welche die Theile substantiell verschiedener Körper zu einer chemischen Verbindung zusammenführt, ist etwas dem Wesen und der Gröfse nach unabänderlich Gegebenes, das wie alle Kräfte und wie die Materie selbst weder zerstört noch erzeugt werden kann. Es ist daher nur ein übelgewählter Sprachgebrauch, wenn man von Verwandtschaftskräften redet, die ein Körper unter Umständen erlangt und die er unter andern Umständen wieder verliert.

Unter dieser Ausdrucksweise kann vernünftiger Weise nichts anderes verstanden werden, als dafs die Theilchen eines Körpers bald dem Zuge ihrer chemischen Kräfte folgen können, bald durch Gegenwirkungen daran gehindert werden. Diese Gegenwirkungen, welche zu beseitigen sind, wenn die chemische Vereinigung erfolgen soll, können wir uns unter dem Bilde eines Widerstandes vorstellen, ähnlich demjenigen, welcher bei der Reibung, oder bei der Fortpflanzung der Elektricität in Leitern, oder bei der Vertheilung des Magnetismus im Stahl, oder bei der Fortpflanzung der Wärme durch Leitung auftritt. Ein ähnlicher Widerstand ist es, den wir überwinden, wenn wir die Bildung eines Niederschlags durch Schütteln befördern, oder wenn wir durch Temperatur-Erhöhung, oder durch katalytische Einflüsse, oder durch Insolation eine chemische Reaction hervorrufen.

Einem solchen Verbindungswiderstande entspricht eine Verbindungsfähigkeit, deren Gröfse durch diejenige Masse eines Körpers gemessen wird, welche sich unter dem Einflusse der Einheit der Kraft in der Einheit der Zeit chemisch verbindet.

Den Act, durch welchen der Verbindungswiderstand verringert und mithin der Zustand einer gröfseren Verbindungsfähigkeit herbeigeführt wird, wollen wir *chemische Induction* nennen, und dieselbe bezeichnen als photochemische, thermochemische, elektrochemische, idiochemische, je nachdem Licht, Wärme, Elektricität oder chemische Einflüsse allein es waren, welche bei der Beseitigung dieses Widerstandes sich thätig zeigten.

Die Wirkungsweise der von dem Einflusse des Verbindungswiderstandes befreiten Verwandtschaft, d. h. das Gesetz, dem diese allen störenden Einflüssen entzogene Kraft gehorcht, ist uns vollkommen unbekannt. Mit der Kenntnifs desselben würde die wichtigste Aufgabe der Chemie gelöst seyn.

Scheint auch dieses Ziel nach dem heutigen Stande unseres Wissens noch in der weitesten Ferne zu liegen, so dürfte es doch schon jetzt an der Zeit seyn, sich nach Erfahrungen umzusehen, welche als Ausgangspunkte auf diesem noch völlig unangebauten Felde der Forschung dienen können. Die interessanten Beziehungen, in denen die photochemischen Erscheinungen zu dieser Frage stehen, haben daher unsere Aufmerksamkeit ganz besonders in Anspruch genommen.

Schon Draper ist es nicht entgangen, dafs die Wirkungen des Lichtes auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff nicht momentan eintreten, sondern dafs dazu eine längere Dauer der Bestrahlung erforderlich ist. Diese Thatsache hat Hrn. Draper zu der Annahme verleitet, dafs das Chlor durch Insolation in einen bleibenden, erst nach Wochen wieder verschwindenden allotropischen Zustand übergehe, in welchem es sich von dem gewöhnlichen Chlor durch eine gröfsere Verbindungsfähigkeit unterscheide.

Wir werden in der Folge zeigen, dafs der Grund der schwächeren Wirkung in den ersten Phasen der Bestrahlung keineswegs in einem solchen allotropischen Zustand des Chlors gesucht werden kann, sondern dafs es sich dabei um einen jener eigenthümlichen Vorgänge handelt, die wir eben unter dem Namen der chemischen Induction erwähnt haben.

Wir wollen zunächst die Erscheinung selbst betrachten, und dann zu den Einflüssen übergehen, von denen sie abhängig ist.

Läfst man die von einer constanten Lichtquelle ausgehenden chemischen Strahlen durch ein Wasserstoffchlorgemisch fallen, das frisch bereitet ist oder nach schon stattgehabter Bestrahlung längere Zeit im Dunkeln sich selbst überlassen blieb, so findet in dem ersten Augenblicke der Insolation keine bemerkbare Salzsäurebildung statt. Erst nach Verlauf einiger Zeit tritt eine schwache Wirkung ein, die sich während einer ziemlich langen Dauer stetig bis zu einem constant bleibenden Maximum steigert.

Die folgenden Versuche geben ein Beispiel dieses allmählichen Anwachsens der Wirkungen bei constant erhaltener Bestrahlung.

Die erste Verticalspalte enthält die Dauer der Bestrahlung in Minuten, die übrigen geben das Salzsäurevolumen, welches während einer Minute in den einzelnen durch die Zeiten der ersten Columne gemessenen Perioden der Bestrahlung gebildet wurde.

Zu den Versuchen 1 und 2 dienten vom Zenith eines wolkenlosen Himmels ausgehende Strahlen. Zu den Versuchen 3, 4, 5 und 6 wurde Lampenlicht benutzt.

Versuchsreihe I.

Zeit in Minuten.	Diffuses Sonnenlicht		Lampenlicht.			
	No. des Versuchs 1.	No. des Versuchs 2.	No. des Versuchs 3.	No. des Versuchs 4.	No. des Versuchs 5.	No. des Versuchs 6.
1	0,0	0,0	0,0	0,0	6,25	4,13
2	0,0	0,0	1,58	0,0	4,71	10,42
3	0,9	0,0	0,50	0,0	6,26	10,42
4	1,0	0,21	0,00	0,0	5,20	13,53
5	1,3	0,60	0,50	0,0	5,21	11,07
6	2,0	1,01	2,09	1,04	10,43	10,83
7	2,2	0,41	14,58	3,13	11,46	15,63
8	1,7	1,61	29,18	19,78	10,42	14,37
9	3,0	1,70	31,11*	29,19	13,33	20,24
10	5,2	2,73	30,36	32,68*	16,20	25,30
11	5,8*	3,43	32,38	33,40	20,24	26,44
12	5,7	6,34			25,30	45,74
13		7,67*			32,98	53,00
14					38,0	53,00
15					47,0*	55,06*
16					47,0	55,00
17					46,0	55,00
18					47,0	

Die ersten Wirkungen zeigten sich, wie man sieht, bei Versuch 4 nach 6 Min., bei Versuch 2 nach 4 Min., bei Versuch 1 nach 3 Min., bei Versuch 3 nach 2 Min. und bei Versuch 5 und 6 war schon nach Verlauf von einer Minute eine bedeutende Wirkung eingetreten.

Das Maximum der Wirkung [1]) trat ein bei Versuch 5 und 6 nach 15 Min., bei Versuch 1 nach 11 Min., und bei Versuch 3 und 4 nach 9 Min.

Wir können aus diesen Versuchen zunächst den Schlufs ziehen:

dafs die Zeitdauer, bis zu welcher die ersten Spuren der photochemischen Induction bemerkbar werden und bis zu welcher das Maximum derselben eintritt, je nach den Umständen sehr verschieden ist.

Unter den Einflüssen, von denen diese Verschiedenhei-

1) Bei diesen Versuchen, wie auch in der Folge, haben wir die Zahlen, von welcher ab die Wirkungen bei gleicher Bestrahlung constant bleiben, mit einem Sternchen bezeichnet.

ten bedingt werden, spielt zunächst die *Masse* des insolirten Gases eine wichtige Rolle. Dieser Einfluſs der Masse läſst sich leicht nachweisen, wenn man verschieden lange Säulen des Gasgemisches in Gefäſsen von gleichem Querschnitt gleichzeitig unter denselben Umständen ein und derselben Bestrahlung aussetzt. Wir haben uns dazu der schon in Abhandlung II, S. 46 beschriebenen gläsernen Cylinder von verschiedener Tiefe bedient. Die Tiefen des Cylinders No. I, II und III verhielten sich der Reihe nach nahezu wie 2,6:1,5:1,0. Die Versuche wurden auf folgende Weise angestellt:

Nachdem wir uns durch wiederholte Prüfungen, die wir übergehen zu dürfen glauben, überzeugt hatten, daſs Chlorknallgas, 24 Stunden lang in diesen Cylindern im Dunkeln aufbewahrt, keine nachweisbare Veränderung erleidet, wurden dieselben zu dem communicirendem System Fig. 1 Taf. I Abhandlung II mittelst der luftdichten Kautschukverbindungen *bb* vereinigt [1]) und noch das Glasrohr *r*, dessen Rauminhalt genau bestimmt war, mit dem System verbunden. Als darauf ein durch die Röhre *c* eingeleiteter Strom getrockneten elektrolytischen Chlorknallgases diese Gefäſse im Dunkeln bei constanter Temperatur längere Zeit durchströmt hatte, wurden unter sorgfältiger Vermeidung jeder Temperaturerhöhung sämmtliche Kautschuckverbindungen durch geeignete Klemmschrauben geschlossen und gleichzeitig die herrschende Temperatur *T* und der Barometerstand *P* beobachtet. Um über die Reinheit des Gases Gewiſsheit zu haben, titrirten wir das in der Röhre *r* aufgefangene Gas. Stimmte das aus dieser Titrirung mittelst der Formel

$$1)\quad c = \frac{773}{s} \cdot \frac{Cl}{J}\, a\,(nt - t_1)\ ^{2})$$

1) Man darf sich bei solchen Versuchen niemals vulkanisirter Kautschuckröhren bedienen, weil der Schwefelgehalt derselben zur Bildung von Chlorschwefel Veranlassung giebt, welcher die Glasplatten beschlägt und trübt.

2) Annalen S. 47 dieses Bandes.

gefundene Chlorvolumen mit dem nach Formel

$$2)\ c_1 = \frac{CP}{(1+0{,}00366\,T)\times 0{,}76}$$ [1])

aus dem Rauminhalt der Röhre berechneten überein, so liefs sich die Reinheit des Gases als erwiesen betrachten.

Mit den so gefüllten Gefäfsen wurden folgende Versuche angestellt:

Versuch 1. Cylinder I und II wurden dicht neben einander genau in derselben Lage einer zweistündigen vom Zenith eines wolkenlosen Himmels ausgehenden Bestrahlung ausgesetzt. Bei dem Verschliefsen der Gefäfse war die Temperatur $T = 12^\circ{,}9$ C. und der Barometerstand $P = 0{,}7533$. Der Rauminhalt C betrug bei dem Glasrohr r Fig. 1 Taf. I Abhandlung II 34,81 Cubikcentimeter, bei dem Cylinder I 190,24 Cubikcentim., bei dem Cylinder II 113,03 Cubikcentim. und bei dem Cylinder III 73,42 Cubikcentim. Die Titrirung gab:

Versuchsreihe II *A*.

	Rohr r.	Cylinder I.	Cylinder II.	Cylinder III.
α	0,002487	0,002487	0,002487	0.002487
n	1	6	4	1
t	78,6	70,0	70,0	70,0
t^1	3,9	6,8	41,0	28,0

Aus der Berechnung dieser Elemente folgt:

	Vers. 1. Cylinder I.	Vers. 2. Cylinder II.	Vers. 3. Cylinder III.
Chlorgemisch bei 0° u. 0,76 vor der Insolation	180,1	107,0	69,5
Dasselbe nach der Insolation	180,4	104,4	18,3
Auf 100 Vol. Gas gebildete Salzsäure	0,0	2,4	73,7

Hätte das zu den Versuchen benutzte Gas genau aus gleichen Raumtheilen Chlor und Wasserstoff bestanden, so würde das in der Röhre r enthaltene auf 0° und 0,76 re-

1) Ann. S. 48 dieses Bandes.

ducirte aus dem Rauminhalt C dem Drucke P und der Temperatur T berechnete Chlorvolumen 16,4 haben betragen müssen. Die Titrirung ergab für diefs Volumen in der That 16,3, woraus sich schliefsen läfst, dafs das zu den Versuchen benutzte Gas die normale Zusammensetzung besafs. Der grofse Verlust von 73,7 im dritten Cylinder konnte nicht von einem undichten Verschlufs herrühren, da ein 12 Stunden lang in demselben Cylinder im Dunkeln aufbewahrtes Chlorgemisch keine Veränderung erlitt.

Eine zweite mit dem Rohr r und den Cylindern I und II bei $T=12^{\circ},9$ C. und $P=0^{m},7521$ ausgeführte Beobachtung, bei der die vom wolkenlosen Zenith ausgehende Bestrahlung drei Stunden dauerte, lieferte folgende Werthe:

Versuchsreihe II *B*.

	Rohr r	Cylinder I.	Cylinder II.
α	0,002487	0,002487	0,002487
n	1	5	1
t	79,9	79,0	79,7
t^{1}	5,2	32,0	48,5

Aus diesen Werthen erhält man:

	Vers. 1. Cylinder I.	Vers. 2. Cylinder II.
Chlorgemisch bei 0° u. 0,76 vor der Insolation	179,8	106,8
Dasselbe nach der Insolation	160,3	13,2
Auf 100 Theile Gas gebildete Salzsäure	10,8	87,6

Da die Titrirung des Gases in der Röhre r 16,3 Chlor auf 16,5 Wasserstoff gab, so läfst sich annehmen, dafs auch hier die Zusammensetzung des Chlorgemisches eine normale war.

Wir haben noch zwei Versuche mit Lampenlicht angestellt, bei denen die Lichtstärke gleich blieb, aber zwei verschieden lange Säulen der Chlormischung insolirt wurden.

Bei dem ersten dieser Versuche war die durchstrahlte Gassäule 154^{mm} tief, bei dem zweiten betrug ihre Tiefe 81^{mm}.

In der folgenden Zusammenstellung dieser Versuche enthält die erste Verticalspalte die Beobachtungszeiten von dem Beginn der Bestrahlung an gerechnet; die zweite und dritte giebt die diesen Zeiten entsprechenden chemischen Wirkungen der Reihe nach für die 154^{mm} und 81^{mm} lange Gassäule gemessen durch die in 15″ gebildete Salzsäure

Versuchsreihe III.

Zeit in Sec.	1. Vers. 154^{mm}	2. Vers. 81^{mm}
0	0,0	0,0
30	0,9	1,0
60	1,8	2,4
90	3,9	5,1
120	5,5	6,7
150	6,4	8,2*
180	7,7	8,0
210	8,8	8,2
240	?	8,6
270	?	8,0
300	10,1*	8,2
330	10,3	8,6
360	11,4	8,0
390	10,4	
420	11,2	
450	10,5	
Mittlere constante Wirkung	10,7	8,2

In der grofsen Gasmasse betrug daher die Wirkung nach vollendeter Induction im Mittel 10,7, in der kleineren 8,2. In der grofsen war die Induction nach 4½ Minuten, in der anderen, fast doppelt so kleinen, nach 2 Minuten beendet. In der kleinen nahm dieselbe rascher zu als in der grofsen. Es läfst sich daraus der Schlufs ziehen:

dafs die photochemische Induction um so mehr verzögert wird, je länger unter sonst ganz gleichen Umständen die durchstrahlte Gassäule ist.

Aus den Curven No. 1 und 2, Fig. 1 Taf. V, die beide einen Wendepunkt haben, ist diefs Verhältnifs ersichtlich. Die Abscissenlinie entspricht den Beobachtungszeiten, die Ordinaten geben die diesen Zeiten zukommenden Wirkun-

gen, gemessen durch die in 15″ gebildete Salzsäure. No. 1 bezieht sich auf die 154mm lange Gassäule, No. 2 auf die kürzere 81mm lange.

Die Abnahme der Inductionszeit mit der Masse erscheint auf den ersten Blick sehr räthselhaft. Bei den zuerst angeführten Versuchen geschah die Insolation unter ganz gleichen Umständen in verschieden langen Gassäulen von sonst völlig gleichen Dimensionen. In den gröfseren Cylindern wurde daher ganz dieselbe Gasschicht ganz unter denselben Umständen durchstrahlt, wie in dem kleinsten, nur dafs aufserdem noch eine weitere Schicht derselben Wirkung in den gröfseren Cylindern unterlag, und doch war die Wirkung in den kürzeren Gassäulen stets gröfser als in den längeren. Bei der 83 Millimeter langen Säule der Versuchsreihe II *A* Vers. 1 war die Wirkung gar nicht mehr nachweisbar. Bei der nur 32mm langen des Vers. 3 betrug sie über 73 Proc.

Die vollständige Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung ergiebt sich aus Versuchen, die wir erst später in diesem und dem folgenden Abschnitte mittheilen können. Wir werden dort zeigen, dafs die Lichtwirkung in einem Chlorgemisch nach den tieferen vom Lichte durchstrahlten Schichten hin ziemlich rasch abnimmt, und dafs die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases im Dunkeln oder in geschwächtem Lichte verringert wird. Gelangen daher Molecüle des bereits inducirten Gases durch Diffusion in solche tiefere Schichten, so verlieren sie unter dem Einflusse der schwächeren Bestrahlung einen Theil ihrer Verbindungsfähigkeit wieder. Es ergiebt sich daraus die Nothwendigkeit, bei photochemischen Inductionsversuchen eine möglichst dünne Schicht von Chlorknallgas im Bestrahlungsgefäfs anzuwenden. Wir haben daher zu den folgenden Versuchen stets das bereits oben beschriebene vor der Lampe geblasene kleine Insolationsgefäfs *i* Fig. 2 Taf. II Abhandlung II angewandt, welches wir auf die Weise angefertigt haben, dafs wir eine vor der Lampe geblasene Glaskugel so weit zwischen zwei nassen Brettern während des Aus-

blasens abplatteten, dafs der zur Aufnahme des Gases dienende scheibenförmige Hohlraum nur eine Dicke von kaum 2 Millimetern besafs, und mithin die Unterschiede der Bestrahlung in den verschiedenen Tiefen der insolirten Schicht als verschwindend klein betrachtet werden konnten.

Nächst der Masse ist es die Lichtstärke, welche zu der photochemischen Induction in der engsten Beziehung steht. Bei den Versuchen, die wir zur Erforschung dieses Einflusses angestellt haben, diente die Flamme eines Scott'schen Gasbrenners als Lichtquelle. Die durch eine grofse Convexlinse concentrirten Strahlen hatten, bevor sie das Insolationsgefäfs erreichten, eine ungefähr 63 Millimeter lange, zwischen dicken geschliffenen Plangläsern befindliche Wasserschicht zu durchlaufen, wodurch, wie ein Präliminarversuch zeigte, jede thermische Wirkung, welche die Beobachtung hätte stören können, beseitigt war. Die Linse war mit einer Schirmvorrichtung versehen, vermittelst deren man verschieden grofse, die Lichtstärke bestimmende Kreissectoren der Linsenoberfläche wirken lassen konnte.

Die folgenden Versuche, welche mit einem Chlorgemisch ausgeführt wurden, dessen Wirksamkeit constant geworden war und ein Maximum erreicht hatte, zeigen den Einflufs der Lichtstärke bei der photochemischen Induction.

Versuchsreihe IV.

Vers. 1. Lichtstärke 1,00				Vers. 2. Lichtstärke 1,78				Vers. 3. Lichtstärke 2,45				Vers. 4. Lichst. 4,17.	
Zeit.	Wirknng.			Zeit.	Wirkung.			Zeit.	Wirkung.			Zeit.	Wirk.
a	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*	*c*	*d*	*a*	*b*
0'				0'				0'				0'	
1	0,0	0,0	0,0	1	4,2	2,1	3,1	1	?	5,2	2,6	1	65,6
2	0,0	0,0	0,0	2	7,3	10,8	9,0	2	36,5	65,6	51,0	2	122,1
3	0,0	0,0	0,0	3	44,8	33,1	38,9	3	71,4	80,1	75,7	3	128,0
4	0,0	0,0	0,0	4	51,0	53,7	52.3	4	76,4	78,0	77,2		
5	0,0	0,0	0,0	5	54,3	56,2	55,2						
6	2,1	2,2	2,2										
7	14,6	3,1	8,9										
8	29,2	21,8	25,5										
9	31,4	29,2	30,3										
10	30,1	32,7	31,4										

Für die in den Ueberschriften angegebenen Verhältnisse der Lichtstärken giebt Columne *a* die Zeit der Bestrahlung in Minuten, Columne *b* und *c* die dieser Zeit entsprechende Wirkung, in zwei Beobachtungsreihen gemessen durch die Gasvolume, welche in einer Minute zu Salzsäure verbunden wurden, und Columne *d* das Mittel aus *b* und *c*. Bei der Lichtstärke 1,00 zeigten sich daher erst nach 5 Minuten langer Bestrahlung die ersten meſsbaren Wirkungen. Bei der Lichtstärke 1,78 traten die Wirkungen schon in der ersten Minute ein. Bei der Lichtstärke 2,45 zeigte sich nach der ersten Minute eine noch erheblichere Wirkung, und bei der Lichtstärke 4,17 betrug dieselbe nach einer Minute schon mehr als die Hälfte der Maximumwirkung.

Die Induction steigerte sich bis zum Maximum bei der Lichtstärke 1 in 9 Minuten, bei der Lichtstärke 1,78 in 5 Minuten, bei der Lichtstärke 2,45 in 3 bis 4 Minuten und bei der Lichtstärke 4,17 in 3 Minuten. Die Differenzen der beobachteten Wirkungen zeigen, daſs die Zunahme der photochemischen Induction sich allmählich zu einem Maximum steigert und dann wieder langsamer erfolgt. Bei der Lichtstärke 1 beträgt diese Differenz in der ersten Minute 2,1, in der zweiten 12,5, in der dritten 14,6, in der vierten 2,2. Bei der Lichtstärke 1,78 ist die Zunahme in der ersten Minute 2,1, in der zweiten 8,7, in der dritten 22,3, in der vierten 20,6, in der fünften 2,5, und ebenso in ähnlicher Weise bei den übrigen Versuchen.

Faſst man diese Resultate zusammen, so ergiebt sich:

1) daſs die Zeit der Bestrahlung, welche erforderlich ist, um die ersten Wirkungen der photochemischen Induction hervorzubringen, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar in einem gröſseren Verhältniſs als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;

2) daſs die Zeit, welche vom Beginn der Induction bis zur Maximumwirkung verflieſst, mit wachsender Lichtstärke ebenfalls abnimmt, und zwar in einem viel geringeren Verhältniſs als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;

3) dafs die *Zunahme der Induction* in einem allmählich wachsenden Verhältnifs fortschreitet, ein Maximum erreicht und dann wieder allmählich langsamer wird.

Die Curven Fig. 2 Taf. V, in denen die Abscissen die Zeitdauer der Bestrahlung und die Ordinaten die zugehörigen in der Zeiteinheit beobachteten chemischen Wirkungen bezeichnen, sind aus dem Mittel *d* der Beobachtungsreihen *b* und *c* construirt; sie zeigen das Gesetz, nach welchem der Verbindungswiderstand des Chlorknallgases mit der Lichtstärke bei der Bestrahlung abnimmt.

Es bot sich nun in Beziehung auf das Ergebnifs dieser Versuche die Frage dar, ob der Zustand erhöhter Verbindungsfähigkeit, in welchen das Chlorknallgas durch Insolation versetzt wird, ein bleibender oder ein nur auf die Dauer der Lichtwirkung beschränkter ist. Zur Entscheidung dieser Frage haben wir folgenden Weg eingeschlagen:

Wir füllten den Apparat mit noch nicht insolirtem Gase an und beobachteten von 30 zu 30 Sekunden die Zunahme der Wirkung bis das Maximum eingetreten war. Das Insolationsgefäfs wurde nun eine Minute lang verdunkelt, nach Beseitigung der Verdunkelung die Beobachtung wieder fortgesetzt, bis das Maximum abermals erreicht war, und diese Verdunkelungen nach jedesmal wieder erreichtem Maximum auf immer längere Zeiträume ausgedehnt.

Die erste Verticalcolumne der folgenden Tabellen enthält die vom jedesmaligen Zeitpunkt der aufgehobenen Verdunkelung an gerechnete Zeit der Beobachtungen, die folgenden Verticalcolumnen enthalten die diesen Zeiten entsprechenden Lichtwirkungen, ausgedrückt durch die in 30 Sekunden erzeugte Salzsäure. Die zweite der Verticalcolumnen giebt diese Wirkung für noch gar nicht inducirtes Gas, die folgenden für ein Gas, das nach jedesmal vollständig eingetretener Induction 30, 2, 8 und 16 Minuten verdunkelt war. Die letzte Verticalcolumne enthält das Mittel aus den Wirkungen des ursprünglichen, noch gar nicht insolirten und des durch die Verdunkelung wieder in den ursprünglichen Zustand völlig zurückgekehrten Gases.

Versuchsreihe V.

Beobachtungen *A*.

Zeit in Minuten.	No. 6. Nicht inducirtes Gas.	No. 7. Inducirtes Gas 30′ verdunkelt.	No. 1. Inducirtes Gas 2′ verdunkelt.	No. 2. Inducirtes Gas 4′ verdunkelt.	No. 3. Inducirtes Gas 8′ verdunkelt.	No. 4. Inducirtes Gas 16′ verdunkelt.	No. 5. Mittel aus No. 6 u. 7.
0							
0,5	0,0	0,0	1,2	0,5	0,5	0,0	0,0
1,0	0,0	0,0	4,5	2,5	1,5	0,0	0,0
1,5	0,0	0,5	5,0	5,0	?	1,0	0,3
2,0	0,0	0,2	5,3	5,3	5,0	3,0	0,1
2,5	1,0	0.8	5,7	5,2	5,6	4,4	0,9
3,0	2,0	2,1	4,5	5,2	5,6	5,8	2,1
3,5	3,5	4,3	5,5	5,0	5,8	6,2	3,9
4,0	4,5	4,3	5,5	6,0	5,0	5,1	4,4
4,5	4,0	5,2	5,0	5,0	6,0	5,9	4,6
5,0	5,0	6,5	5,0	5,0		5,0	5,8
5,5	5,0	5,0					5,0

Beoachtungen *B*.

(Gegen achtmal kleineres Insolationsgefäſs von anderer Form.)

Zeit in Minuten.	No. 6. Nicht inducirtes Gas.	No. 7. Inducirtes Gas 30′ verdunkelt.	No. 1. Inducirtes Gas 2′ verdunkelt.	No. 2. Inducirtes Gas 4′ verdunkelt.	No. 3. Inducirtes Gas 8′ verdunkelt.	No, 4. Inducirtes Gas 16′ verdunkelt.	No. 5. Mittel aus No. 6 u. 7.
0							
0,5	0,0	0,0	5,1	3,1	1,0	?	0,0
1,0	0,0	0,0	6,6	6,1	4,2	2,2	0,0
1,5	0,0	0,0	6,3	6,1	6,1	2,5	0,0
2,0	2,7	1,0		6,1	6,6	5,0	1,9
2,5	5,2	3,0			6,1	6,3	4,1
3,0	5,2	3,5				6,0	4,4
3,5	6,2	5,5					5,9
4,0	6,3	6,0					6,2
4,5							

Aus diesen Versuchen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Der unter dem Einflusse der Lichtbestrahlung aufgehobene Verbindungswiderstand stellt sich sehr bald von selbst im Dunkeln wieder her.

2) Mag die Induction durch Verdunkelung völlig oder theilweise aufgehoben seyn, immer stellt sie sich nach

demselben Gesetz wieder her. Das Anwachsen derselben erfolgt nach aufgehobener Verdunkelung mit wachsender Beschleunigung, bis ein Maximum erreicht ist, von dem aus die Zunahme wieder verzögert wird.

4) Die Zunahme der Induction bei der angewandten Lichtstärke geht viel schneller vor sich als die Abnahme bei der Verdunkelung.

Die aus den Beobachtungen *A* construirten nach einander folgenden Curven No. 1, 2, 3, 4, 5 Fig. 3 Taf. VI zeigen das Gesetz, nach welchem die Wiederherstellung der Induction erfolgt, wenn dieselbe zuvor durch successiv länger währende Verdunkelungen immer mehr und mehr abgenommen hat. Die Abscissen entsprechen der Zeit der Bestrahlung in Minuten, die Ordinaten bezeichnen die diesen Zeiten zugehörigen Lichtwirkungen, gemessen durch die in $\frac{1}{2}$ Minute gebildete Salzsäuremenge. Bei No. 1 war das bis zum Maximum inducirte Gas zwei Minuten und bei den folgenden Curven, No. 2, 3, 4 und 5 der Reihe nach 4, 8, 16 und 30 Minuten lang vor der Bestrahlung verdunkelt worden.

Die Beobachtungen *B* derselben Versuchsreihe geben zu kurze Inductionsdauern, um das Gesetz durch eine ähnliche graphische Darstellung daran deutlich machen zu können.

Das Maximum der Wirkungszunahme stellt sich bei diesen Curven wieder durch einen Wendepunkt dar. Die Curven Fig. 4 Taf. VI *A* und *B* geben in aufsteigender Linie die einer Minute entsprechenden chemischen Wirkungen für die in Minuten ausgedrückten Bestrahlungszeiten der ersten Abscissenlinie, und in absteigender Linie die chemischen Wirkungen nach Verlauf der in der zweiten Abscissenlinie angegebenen Verdunkelungszeiten. Die Horizontale, in welche die Curven endigen, drückt hier, wie bei den Curven Fig. 1, 2 Taf. V, und 3 Taf. VI, das Maximum der Induction aus, bei welchem, wie wir später sehen werden, die chemische Wirkung der Zeit proportional geworden ist.

Wir haben die Ursache, welche verhindert, dafs sich die Theilchen eines Gemisches von Chlor und Wasserstoff im Dunkeln zur Salzsäure verbinden, einem Widerstande zugeschrieben, der eine Schwächung erleidet, wenn das Chlorgemisch der Bestrahlung ausgesetzt wird. Umgekehrt giebt es Umstände, durch welche dieser Widerstand eine erhebliche Verstärkung erfahren kann. Dieser Fall tritt ein, wenn dem normal zusammengesetzten Chlorgemische kleine Mengen anderer Gase beigemengt werden. Bei Versuchen über den Einflufs solcher Beimengungen stöfst man auf eine grofse Schwierigkeit. Um nämlich vor dem störenden Einflusse der Diffusion und Absorption gesichert zu seyn, darf man keineswegs dem im Bestrahlungsgefäfse vorhandenen normalen Chlorgemisch das fremde Gas nur einfach hinzufügen, sondern man sieht sich genöthigt, beide gemeinschaftlich so lange durch alle Flüssigkeiten des Apparates streichen zu lassen, bis ein absorptiometrisches Gleichgewicht eingetreten ist. Das elektrolytische Chlorknallgas aufzufangen, mit dem fremden Gase zu mischen, und dann erst durch den Apparat streichen zu lassen, ist völlig unausführbar, da es kein Mittel giebt, grofse Mengen Chlor ohne Verunreinigung aufzubewahren und fortzuleiten. Wir haben diese Schwierigkeit dadurch überwunden, dafs wir das beizumischende Gas durch denselben Strom, der uns das elektrolytische Knallgas lieferte, abschieden und gemeinschaftlich mit diesem letzteren in den Apparat strömen liefsen. Durch Abzweigung eines Nebenstromes, den man durch zwei getrennte mit Salzsäure oder Wasser gefüllte Zellen leitet, läfst sich eine beliebige Menge Chlor, Sauerstoff oder Wasserstoff abscheiden, welche ganz unabhängig von den Stromschwankungen während der ganzen Dauer des Versuchs in einem constanten Verhältnifs zu den durch den Hauptstrom abgeschiedenen Elektrolyten steht. Auf diese Weise haben wir uns die constant zusammengesetzten Gasmengen verschafft, welche zu den nachfolgenden Versuchen benutzt sind.

Die Beobachtungen, welche eine sehr lange Zeit in An-

spruch nahmen, wurden immer nur dann erst als brauchbar angesehen, wenn das Maximum der Induction nach wiederholtem Durchleiten des Gasgemisches nahezu dasselbe blieb.

Das im Nachfolgenden zu dem ersten Versuche verwandte wasserstoffhaltige Gasgemisch wurde auf die Art analysirt, dafs eine gemessene Portion desselben von Chlorknallgas durch Bestrahlung befreit und das rückständige Wasserstoffgas gemessen wurde. Es enthielt nur $\frac{3}{1000}$ Wasserstoffgas mehr als das normale Chlorknallgas.

Die erste Verticalspalte der folgenden Tabelle enthält die Beobachtungszeiten, die übrigen geben die photochemische Wirkung in diesen Zeiten bei einer Temperatur von 16°,3 C. und bei 0,755 Barometerstand gemessen durch das in einer Minute gebildete Salzsäurevolumen.

Versuchsreihe VI.

Beobachtungszeiten.	Normales Gas für sich.	Normales Gas mit $\frac{3}{1000}$ Wasserstoff.	Normales Gas nach weiterem Durchleiten.	Normales Gas für sich.
0				
1	15,6	8,3	7,3	17.7
2	24,0	12,5	13,5	28,1
3	27,1	14,6	13,6	30.2
4	29,9	14,6	16,6	37,9
5	38,5	15,8	12,5	43,5*
6	38.5	15.4	13,6	?
7	44,7*	18,2*	12,5	43,0
8	43,3	15,2	12,2	42,0
9		16,2	14,2	44,0
10		17,2	14,2	43,0
11		16,2	15,2	
12		17.7	16,2	
13			16,2	
14			15,7	

Das Inductionsmaximum des normalen Gases war zu Anfang der Versuchsreihe im Mittel 43,85, nach Beendigung derselben 43,10. Das neben dem Wasserstoffzusatz vorhandene normale Gas hatte daher während der Versuchsdauer seine photochemische Beschaffenheit nicht ge-

ändert. Dieses Inductionsmaximum der normalen Gasmischung 43,47 sank durch die Gegenwart von $\frac{3}{1000}$ Wasserstoff bei dem ersten Versuch auf 16,78 und bei dem zweiten auf 16,03, also im Mittel auf 16,40 herab.

Das Gas war durch den Wasserstoffüberschufs von 1 auf 1,003 ausgedehnt; dieselbe Ausdehnung würde es erlitten haben, wenn die Temperatur 16°,3, bei der die Beobachtungen ausgeführt wurden, auf $t = 17°,1$ gestiegen wäre, wie sich einfach aus der Gleichung $\frac{(1 + 0{,}00366 \times 16{,}3)}{(1 + 0{,}00366\,t)} = \frac{1}{1{,}003}$ ergiebt. Da nun unseren früheren Beobachtungen zufolge Ausdehnungen durch Temperaturunterschiede von so geringem Belang noch keinen bemerkbaren Einflufs auf die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases ausüben, so mufs die Kraft, welche diese Verbindungsfähigkeit von 43,5 auf 16,4 erniedrigte, eine chemische gewesen seyn und zwar eine von den Theilchen der Wasserstoffbeimischung ausgehende.

Es handelt sich daher bei diesen Vorgängen um ein Contactsphänomen, das sich von allen fremden Einflüssen befreit in seiner reinsten Form darstellt. Diefs führt uns auf das specielle Gebiet der katalytischen Erscheinungen, die in ihren Beziehungen zu den chemischen Wirkungen des Lichts ein ganz besonderes Interesse darbieten. Um diese Beziehungen zu verstehen, müssen wir uns zuvörderst von dem Wesen der Katalyse selbst eine klare Vorstellung zu machen suchen. Alle Chemiker stimmen darin überein, dafs die Phänomene der Verwandtschaft auf specifischen Anziehungen beruhen, welche zwischen den Theilchen substantiell verschiedener Körper vor sich gehen. Diese Anziehungen müssen nothwendiger Weise auch dann noch fortbestehen, wenn die Theilchen verhindert werden, dem Zuge derselben Folge zu leisten, d. h. sich chemisch zu verbinden. Denken wir uns die Theilchen *a* und *b* einander so weit genähert, dafs sie eine chemische Anziehung auf einander ausüben können, und denken wir uns in die Wirkungssphäre beider das Theilchen *c* eines dritten Körpers gebracht, so wird dasselbe ebenfalls eine Anziehung

auf *a* und *b* ausüben müssen. Der Zug, mit dem sich jetzt *a* und *b* zu verbinden streben, wird nicht mehr derselbe bleiben können, sondern er wird die Resultirende aller Kräfte werden, welche von *a*, *b* und *c* ausgehen. Es ist daher leicht begreiflich, dafs die Anziehungen, welche zwei Theilchen chemisch zu verbinden streben oder schon chemisch verbunden halten, in der Wirkungssphäre eines dritten Körpers ganz andere werden müssen, und dafs mithin der Contact eines solchen dritten Körpers die Verbindung der ihm zunächst liegenden Molecüle nach Umständen aufheben oder herbeiführen kann.

Von dieser Seite bietet die Erklärung der Contactsphänomene keine Schwierigkeiten dar. Was man darin besonders Räthselhaftes und Unerklärliches gefunden haben will, ist der Umstand, dafs eine beliebig kleine Masse einer Substanz eine beliebig grofse Masse einer andern in Verbindung führen oder zersetzen kann, ohne dadurch von ihrer zersetzenden oder verbindenden Kraft etwas einzubüfsen, gleich als ob eine Arbeit geleistet werden könnte, für welche kein Aequivalent an Arbeit, Wärme oder lebendiger Kraft verloren ginge. Allein wir dürfen nur die Umstände etwas näher ins Auge fassen, unter denen die Contactserscheinungen auftreten, um uns sogleich zu überzeugen, dafs in diesen Erscheinungen durchaus kein solcher Widerspruch mit den Grundprincipien der Mechanik liegt, wie man ihn darin zu finden geglaubt hat, sondern dafs sie nur ganz gewöhnliche und einfache Aeufserungen der chemischen Verwandtschaft sind. Denn denken wir uns eine Anzahl chemisch verbundener Theilchen um eine Contactssubstanz gelagert, so wird zu der Anziehung, welche die verbundenen Theilchen chemisch zusammenhält, noch die Anziehung der Contactssubstanz zu jedem der verbundenen Theilchen hinzukommen und die Resultirende aller dieser Anziehungen eine solche werden können, dafs die verbundenen Theilchen sich trennen. Ist die Trennung erfolgt und die Contactssubstanz von den nunmehr getrennten Theilchen umlagert, so mufs jede fernere Wirkung aufhören. Entfernt man aber die getrennten Theilchen

und ersetzt man sie durch andere noch nicht getrennte, so mufs sich der erste Vorgang wiederholen, und zwar ins Unendliche so oft wiederholen, als man neue Theilchen an die Stelle der alten bringt. Aber gerade der mit dieser Hinwegführung und Ersetzung der zu katalysirenden Theile nothwendig verbundene Kraftaufwand ist es, welcher das Arbeitsaequivalent für die bei der Katalyse selbst geleistete Arbeit bildet. Eben dadurch, dafs der aus der Katalyse hervorgehende Körper vermöge seiner specifischen Schwere zu Boden fällt, oder durch Wärmeverbrauch in Gas verwandelt unter Efferrescenz entweicht oder durch capillare Kräfte in der Flüssigkeit diffundirt wird, um neuen noch nicht katalysirten Molecülen Platz zu machen, eben dadurch wird so viel Kraft aufgewendet, als der bei dem Acte der Katalyse geleisteten Arbeit entspricht.

Nach dieser Auffassung handelt es sich nicht um Erscheinungen ganz besonderer und eigenthümlicher Art, sondern um einen Vorgang, der immer als eine nothwendige Aeufserung der Verwandtschaft ins Spiel treten mufs, wo eine in chemischer Action begriffene Masse substantielle Veränderungen ihrer Theile erleidet.

Es hat bisher an genauen Mitteln gefehlt, die Abhängigkeit dieser Contactswirkungen von der Masse und Substanz, von der Zeit und allen andern Einflüssen, welche dabei in Betracht kommen, der Gröfse nach zu bestimmen. Unsere photochemischen Maafsbestimmungen eröffnen dazu einen Weg, welcher nicht uninteressante Aufschlüsse über diese merkwürdigen Phänomene verspricht. Indem wir uns vorbehalten, später noch einmal auf diesen Gegenstand ausführlicher zurückzukommen, können wir an dieser Stelle nur in so weit darauf eingehen, als es zum Verständnifs der Inductionsgesetze nöthig ist. In dieser Beziehung lassen sich zunächst aus den oben mitgetheilten mit Wasserstoff ausgeführten Beobachtungen folgende Schlüsse ziehen:

1) Das Maximum der photochemischen Induction des normalen Chlorgemisches sinkt durch die Gegenwart von $\frac{3}{1000}$ Wasserstoff von 100 auf 37,8 herab.

2) Diese Schwächung der Verbindungsfähigkeit beruht nicht auf der durch den Wasserstoffzusatz bedingten Verdünnung, sondern auf einer von dem Wasserstoff ausgehenden katalytischen Wirkung.

Noch auffallender als bei Wasserstoff zeigt sich der Einfluſs, welchen kleine Mengen fremden Gases auf die Verbindungsfähigkeit des normalen Chlorgemisches ausüben bei Zusatz von Sauerstoff, wie man aus den folgenden mit verschiedenen Sauerstoffmengen angestellten Versuchen entnehmen kann:

Versuchsreihe VII.

Temperatur 15,4; Barometerstand 0^{m},755.

I. Beobachtungszeit in Minuten.	II. Normales Gas für sich.	III. Normales Gas mit $\frac{5}{1000}$ Sauerstoff.	IV. Normales Gas nach längerem Durchleiten.	V. Normales Gas mit $\frac{13}{1000}$ Sauerstoff.	VI. Normales Gas für sich.
0					
1	5,2	1,0	4,0	1,0 *	15,6
2	7,3	2,0	5,0	2,0	24,0
3	9,4	4,0	3,0	1,0	27,1
4	11,5	3,0	3,0	1,0	29,9
5	13,5	3,0	5,0	1,0	38,5
6	15,6	4,0	6,0	1,0	38,5
7	20,3	4,0	3,0	2,0	44,7
8	24,3	4,0	3,0	1,0	?
9	30,4	5,0 *	3,0	1,0	47,0 *
10	36,9	5,0	4,0 *	1,0	45,0
11	40,0	4,0	5,0	1,0	47,0
12	48,0	4,0	6,0	1,0	
13	53,0 *	5,0	5,0	1,0	
14	53,0	5,0	4,0	2,0	
15		5,0	5,0	2,0	
16		5,0			

Die erste Columne enthält die Zeiten der Beobachtungen in Minuten, die übrigen die in einer Minute durch Bestrahlung gebildete Salzsäure. Die constant gewordene Wirkung des normalen Gases betrug im Mittel vor den Versuchen und nach denselben 48,8. Durch $\frac{5}{1000}$ Sauerstoffzusatz sank sie auf 4,7, und durch Zusatz von $\frac{13}{1000}$ auf 1,3 herab.

Die Versuche zeigen daher,

1) dafs die Verbindungsfähigkeit des Chlorknallgases eine noch viel gröfsere Schwächung durch Sauerstoff als durch Wasserstoff erleidet, und zwar in einem solchen Maafse, dafs das Inductionsmaximum durch einen $\frac{5}{1000}$ betragenden Sauerstoffzusatz von 100 auf 9,7 und durch einen Sauerstoffzusatz von $\frac{13}{1000}$ von 100 auf 2,7 herabsinkt. Es folgt ferner aus diesen Versuchen,
2) dafs das unter dem katalytischen Einflusse des Sauerstoffs verringerte Inductionsmaximum durch Bestrahlung in kürzerer Zeit erreicht wird als das gröfsere Inductionsmaximum des normalen Gases.

Im Folgenden geben wir die katalytische Wirkung eines dem normalen Gase beigemengten Chlorüberschusses. Die etwas grofsen Ungleichheiten, welche sich in den einzelnen Beobachtungen zeigen, rühren von einem zufälligen capillaren Widerstande im Beobachtungsrohr her, und verschwinden, wenn man die Mittel aus mehreren Ablesungen nimmt.

Versuchsreihe VIII.

Beobachtungszeit.	Normales Gemisch vor den Versuchen.	Normales Gemisch nach den Versuchen.	Normales Gas mit $\frac{10}{1000}$ Chlor.	Normales Gas mit $\frac{75}{1000}$ Chlor.	Normales Gas mit $\frac{180}{1000}$ Chlor.
0					
1	8,3	3,1	2,1	2,1	0,0
2	20,8	14,6	6,7	2,6	0,0
3	26,1	55,9	14,8	10,9	0,0
4	35,3	56,0	26,0	21,9	15,6
5	43,5	57,3*	34,0	25,9	13,5
6	50,2		32,9	30,2	18,8
7	60,0*		37,4*	26,0	19,8
8	61,0		36,0	27,6	23,5*
9	?		39,5	29,1*	25,3
10	60,0		35,0	31,5	?
11			35,0	30,5	25,9
12			35,0	30,5	24,0
13				26,5	23,0
14				29,5	24,0

Aus diesen Zahlen ergiebt sich,

dafs vom Chlor ein viel geringerer katalytischer Einflufs auf die photochemische Induction ausgeübt wird als von Wasserstoff oder Sauerstoff, und dafs das Inductionsmaximum durch $\frac{10}{1000}$ Chlor von 100 auf 60,2 durch $\frac{75}{1000}$ von 100 auf 50,3 und durch $\frac{180}{1000}$ von 100 auf 41,2 herabsinkt.

Es schien uns von besonderem Interesse die katalysirende Wirkung zu bestimmen, welche Salzsäure auf das normale Chlorgemisch ausübt. Wäre die Einwirkung dieser Säure so erheblich wie die der eben betrachteten Gase, so würden die Angaben unseres Instruments bei Anwendung verschieden gestalteter und verschieden grofser Insolationsgefäfse, wie sie zur Erforschung der photochemischen Gesetze unentbehrlich sind, von sehr zweifelhaftem Werthe seyn. Denn so schnell auch die Salzsäureabsorption erfolgen mag, immer würde doch die in dem normalen Gasgemisch während der Bestrahlung noch nicht absorbirte Menge der Säure mit den Dimensionen des Bestrahlungsgefäfses mehr oder weniger wechseln müssen. Glücklicher Weise zeigen die folgenden Versuche für die katalytische Wirkung der Salzsäure einen so verschwindend kleinen Werth, dafs sich ihr Einflufs gar nicht mehr nachweisen läfst. Diese Versuche wurden bei einer Temperatur von 16°,4 in der Weise angestellt, dafs das Bestrahlungsgefäfs zuerst mit reinem Wasser und dann mit Salzsäure von 1,148 specifischem Gewicht gefüllt wurde, wobei die Beobachtungen jedesmal nicht eher benutzt wurden, als bis durch wiederholtes Hindurchleiten von Gas eine Maximumwirkung eingetreten war.

Um in dem Gase des Inductionsgefäfses den Gehalt an Salzsäure zu bestimmen, wurde ein Litre Luft bei 16°,4 C. durch Salzsäure, vom specifischen Gewichte der im Insolationsgefäfs benutzten, vermittelst einer Aspiratorvorrichtung geleitet, und nachdem sie auf diese Weise mit Salzsäure geschwängert war, durch einen mit chlorfreier Alkalilösung gefüllten Kugelapparat hindurchgesogen. Die Alkalilösung gab mit Salpetersäure übersättigt und mit Silberoxydlösung

gefüllt 0,0086 Grm. Chlorsilber, was 1,3 Cubikcentimeter Salzsäuregas in 1 Litre Luft von 16°,4 C. und 0^m,7516 Druck entspricht.

Der Chlormischung des Insolationsgefäfses waren daher 0,13 Proc. Salzsäure beigemischt. Die photochemische Messung mit diesem Gasgemisch gab:

Versuchsreihe IX.

Beobachtungszeit nach Minuten.	Gas mit reinem Wasser.	Gas neu durchgeleitet.	Gas mit $\frac{13}{1000}$ Salzsäure.
0			
1	10,4*	10,4*	
2	12,0	9,9	12,5*
3	12,0	11,0	13,5
4	12,5	10,4	9,4
5	11,5	11,5	8,3
6	8,3	11,5	9,4
7	10,3		9,4
8	10,1		12,3
9			12,1
10			12,1
11			10,1
12			11,1

Das Mittel aus der ersten Beobachtungsreihe ist 10,9, aus der zweiten 10,8 und aus der dritten 10,9. Diese Uebereinstimmung, die wir noch durch andere Versuche belegen könnten, zeigt:

dafs ein Gehalt von 0,13 Proc. Chlorwasserstoffsäure im normalen Chlorgemisch keinen bemerkbaren Einflufs auf die Induction ausübt.

Die bisher betrachteten Bedingungen, unter welchen das Chlorknallgas bei der Bestrahlung in den inducirten Zustand übergeht, liefsen es als möglich erscheinen, dafs sich nichtinducirtes Gas gegen inducirtes wie ein substantiell verschiedener Körper verhalte. Die folgenden Versuche haben diese Vermuthung vollkommen bestätigt. Dieselben wurden in der einfachen Weise ausgeführt, dafs zu dem im Bestrahlungsgefäfs befindlichen, auf das Maximum der Induction gebrachten Chlorgemisch eine an der Scale gemessene Menge nichtinducirten Gases hinzugefügt und

die Zeit beobachtet wurde, bis zu welcher das anfängliche Inductionsmaximum wieder hergestellt war.

Versuchsreihe X.

Beobachtete Zeit in $\frac{1}{2}$ Min	Inducirtes Gas.	Inducirtes Gas mit $\frac{6,2}{1000}$ nicht inducirt. Gase.	Inducirtes Gas mit $\frac{6,4}{1000}$ nicht inducirt. Gase.
0			
0,5	7,5 *		
1	6,5	4,0	4,0
1,5	7,0	4,0	6,0
2	8,0	4,5	6,0
2,5	7,0	3,0	5,0
3		5,0	8,0*
3,5		7,0 *	7,5
4		7,5	7,5
4,5		7,5	8,0
5		7,5	7,5
5,5		7,5	

Diese Versuche zeigen daher,

1) dafs nichtinducirtes Gas gegen inducirtes wie eine Contactssubstanz wirkt;
2) dafs schon ein Zusatz von $\frac{6}{1000}$ des erstern bewirken kann, dafs die Induction von 100 auf 55,5 [1]) herabsinkt.

Die Curven Fig. 5 Taf. V stellen die Abhängigkeit dar, in welcher die photochemische Induction des Chlorknallgases von der Masse und Substanz beigemengter Gase steht. Die Abscissenlinie giebt die Volumina der zugesetzten Gase auf 1000 Volumina der normalen Chlormischung, und die Ordinaten der Wirkung, welche bei gleichbleibender Lichtstärke unter dem Einflusse dieser zugesetzten fremden Gase ausgeübt werden.

Eliminirt man aus den Werthen der Beobachtung den Einflufs, welchen die durch das hinzugefügte Gas bewirkte Ausdehnung ausübt, und reducirt man die chemische Wirkung auf die Einheit der Lichtstärke, so lassen sich aus den so berechneten Gröfsen Curven construiren, welche die Abhängigkeit der katalysirenden Wirkung von der

1) Mittlere Wirkung der ersten Beobachtungsreihe gleich 100 gesetzt.

Substanz und Masse der Contactssubstanz ausdrücken. Unsere Versuche sind indessen noch nicht zahlreich und umfassend genug, um schon hier auf diese Betrachtungen näher eingehen zu können.

Wir sind noch auf eine andere sehr merkwürdige Beziehung der photochemischen Induction geführt worden, welche für diese ganze Klasse von Erscheinungen besonders wichtig ist, und die in Folgendem besteht:

Im Dunkeln erzeugtes, von jeder Spur fremder Beimischungen befreites, normales Gas gebraucht, wie wir gezeigt haben, eine gewisse Zeit, um durch Bestrahlung auf das Inductionsmaximum gebracht zu werden. Diese Zeit ändert sich nicht, wenn ein solches Gas im Dunkeln längere Zeit vor der Bestrahlung sich selbst überlassen wird, Enthält es dagegen nur Spuren fremder Beimischungen, die so verschwindend klein seyn können, dafs sie auf die Gröfse des Inductionsmaximums gar keinen bemerkbaren Einflufs mehr ausüben, so verkürzt sich die zur Herstellung des Inductionsmaximums erforderliche Bestrahlungsdauer, wenn man die Gasmischung vorher im Dunkeln einige Zeit sich selbst überlassen hat. Diese Erscheinung tritt am augenfälligsten hervor, wenn man schon so lange Gas durch den Apparat geleitet hat, dafs die letzten nur noch nach Billionteln zu schätzenden Luftbeimengungen so gering geworden sind, dafs ihre weitere Beseitigung schon keinen verringernden Einflufs mehr auf das Inductionsmaximum ausübt. Wir geben von mehreren zur Constatirung dieser Thatsache angestellten Versuchsreihen nur die folgende, welche mit einem flachen, nur 2 bis 3 Cubikcentimet. Gas fassenden Insolationsgefäfs ausgeführt wurde, durch welches schon zwei Tage lang viele Litres Chlorknallgas geleitet waren. Die oberste Horizontalspalte der Tabelle enthält die Nummer der Beobachtungsreihen in der Ordnung, wie sie angestellt wurden; die zweite enthält die Verdunkelungszeiten des jedesmal im Dunkeln neu entwickelten Gases; die dritte gieht die Zeit an, während welcher zwischen je zwei Beobachtungsreihen neues Gas durch den

Apparat geleitet wurde. Die den Argumenten der Horizontalspalten entsprechenden Verticalcolumnen geben die Gröfse der photochemischen Wirkungen zu den in der ersten Verticalcolumne enthaltenen Beobachtungszeiten.

Versuchsreihe XI.

	No. 1. 0′	No. 2. 30′	No. 3. 0′	No. 4. 30′	No. 5. 0′	No. 6. 30′	No. 7. 0′	No. 8. 30′	No. 9. 0′	No. 10. 40′
		4′	4′	4′	?	20′	1)	2′	5′	4′
0′										
1	?	2,1	3,1	5,2	4,3	1,0	10,0	2,1	6,3	2,2
2	6,3	9,4	8,3	15,6	16,7	21,9	19,3	21,8	20,8	12,2
3	7,3	20,8	10,4	22,9	19,8	28,1*	22,9	27,0*	21,9	21,9
4	10,4	21,9	11,5	23,3	21,9	27,8	25,5	27,3	25,0	24,3
5	12,6	24,0	15,6	25,3	23,9	28,3	26,1*	27,3	28,5*	26,7*
6	14,6	26,3*	17,7	27,3*	26,3*	29,4	26,8	29,3	28,3	25,8
7	?	27,3	19,8	26,9	25,3		28,8	26,8	28,5	26,3
8	19,2	26,3	22,3	27,0	27,3		28,0			
9	23,3	27,9	26,3*		29,8					
10	24,3		26,3							
11	24,3		26,9							
12	28,0*									
13	28,0									
14	28,0									
15	28,0									
16	28,0									

Ein Blick auf diese Tabelle zeigt:

1) dafs der Verbindungswiderstand des noch nicht völlig von Luft befreiten Gases, wenn dasselbe im Dunkeln sich selbst überlassen wird, abnimmt;

2) dafs diese freiwillig im Dunkeln eintretende Abnahme in dem Maafse geringer wird, als die Reinheit des Gases bei fortgesetztem Gasdurchleiten zunimmt;

3) dafs diese Abnahme des Verbindungswiderstandes noch statt hat, wenn das Gas so rein geworden ist, dafs bei dessen fortgesetztem Durchleiten durch das Bestrahlungsgefäfs schon keine Vermehrung des Inductionsmaximums mehr bemerkbar ist.

Den Versuchen entsprechen in der Ordnung, wie sie angestellt sind, folgende wie man sieht immer gleich bleibende Mittelwerthe der Inductionsmaxima, die von den mit Sternchen bezeichneten Beobachtungen an gerechnet sind:

1) Entwickelungsgefäfs gewechselt und lange Zeit hindurchgeleitet.

No.	1.	28,0	+ 0,6
»	2.	27,0	— 0,4
»	3.	26,8	— 0,9
»	4.	27,1	— 0,3
»	5.	27,2	— 0,2
»	6.	28,4	+ 1,0
»	7.	27,4	0,0
»	8.	27,5	+ 0,1
»	9.	28,1	+ 0,7
»	10.	26,3	+ 1,1
Mittel		27,4	

Die Curven Fig. 6 Taf. VI geben ein anschauliches Bild von der Abnahme des Verbindungswiderstandes bei der Verdunkelung. Die Abscissenlinien drücken die Dauer der Bestrahlung, die Ordinaten die dieser Bestrahlungsdauer entsprechenden chemischen Wirkungen aus, gemessen durch die in einer Minute gebildete Salzsäure. Alle mit ungraden Nummern versehenen Curven stellen in der Ordnung von unten nach oben den Gang der Induction des in immer gröfserer Reinheit frisch dargestellten Gases dar; die mit geraden Nummern versehenen dagegen zeigen den Gang der Induction, nachdem dasselbe Gas eine längere Zeit sich selbst im Dunkeln überlassen blieb. Man sieht, dafs die flächeren Curven des frisch bereiteten Gases No. 1, 3, 5, 7 und 9 sich mit wachsender Reinheit des Gasgemisches immer mehr emporrichten, und den Curven, welche verdunkeltem Gase entsprechen, immer mehr nähern, bis beide in No. 9 und 10 nahe innerhalb der Beobachtungsfehler zusammenfallen.

Vollkommen chemisch reines Chlorknallgas verhält sich daher sehr verschieden von solchem, welches eine, wenn auch nur verschwindend kleine Verunreinigung enthält. Das erstere verändert seinen Verbindungswiderstand, im Dunkeln sich selbst überlassen, nicht. Bei dem andern verringert sich dieser Widerstand unter denselben Umständen von selbst, ähnlich wie eine aus ihrer Lage gebrachte Feder in Folge der elastischen Nachwirkung nach und

nach in die ursprüngliche Lage zurückkehrt. Es giebt mithin einen normalen Verbindungswiderstand *w*, welcher der vollkommen reinen Chlormischung zukommt, der sich nicht von selbst, sondern nur bei der Bestrahlung ändert, und einen erhöhten Verbindungswiderstand $w+n$, der nach und nach von selbst auf den normalen Widerstand *w* zurücksinkt. Es schien uns nicht unmöglich, dafs dieser erhöhte Verbindungswiderstand $w+n$ mit der Substanz der Pole in Beziehung stehen könne, an dem das Gas sich abschied. Weitere Versuche haben uns aber gezeigt, dafs ganz dieselben Erscheinungen eintreten, mag das Gas an Polen von Platin oder Kohle ausgeschieden werden.

Wenn wir die aus unseren Versuchen bisher abgeleiteten Gesetze der photochemischen Induction überblicken, so liegt es sehr nahe, eine Erklärung derselben in der einfachen Annahme zu suchen, dafs das Chlor oder der Wasserstoff oder beide Gase durch Insolation in einen allotropischen Zustand leichterer Verbindungsfähigkeit übergehen, oder mit anderen Worten, dafs diese Gase (oder eines derselben) ähnlich dem gewöhnlichen und ozonisirten Sauerstoff bald passiv bald activ seyn können. Wenn diese Erklärung die richtige wäre, so müfsten sich jene Gase auch dann noch in den Zustand der Induction versetzen lassen, wenn sie, jedes einzeln, der Bestrahlung ausgesetzt würden. Dafs diefs aber keineswegs der Fall ist, haben uns directe Versuche gezeigt, die auf folgende Weise ausgeführt wurden.

Wir liefsen die in zwei gesonderten Thonzellen bei Lichtausschlufs auf gewöhnliche Art elektrolytisch entwickelten Gase jedes für sich durch zwei enge bündelförmig zusammengebogene 2 bis 3 Fufs lange Glasröhren streichen, welche durch die Fensterlade unseres verdunkelten Zimmers ins Helle geführt und von da wieder in das dunkele Zimmer zurückgeleitet wurden, wo sie sich zu einer mit dem Beobachtungsinstrumente communicirenden Röhre vereinigten. Mit Hülfe dieser dem Lichte ausgesetzten Glasröhren liefs sich jedes einzelne der gemischt in das Instru-

ment eintretenden Gase getrennt insoliren und auf die dabei eingetretenen Veränderungen der Verbindungsfähigkeit prüfen. Wir entwickelten das in getrennten Zellen abgeschiedene Gas, während die zur Insolation der getrennten Gase bestimmten Röhren sorgfältig mit schwarzen Pappekapseln verdunkelt waren, so lange, bis dasselbe die zu Beobachtungen erforderliche Empfindlichkeit erreicht hatte, und bestimmten den Gang der Induction durch zwei auf einander folgende Beobachtungsreihen, bei deren ersterer die Gase insolirt, bei deren letzterer dagegen jedes für sich der Bestrahlung zuvor ausgesetzt war. Bei der ersten der folgenden Versuchsreihen wurde helles vom gesammten Himmel ausgehendes Tageslicht, bei der zweiten directes Sonnenlicht zur Insolation benutzt. Die Verticalspalte I enthält die Zeit der Beobachtung, die Spalte II giebt die diesen Zeiten zugehörigen Wirkungen für die Dauer einer Minute, und zwar *a* für das nicht insolirte und *b* für das unmittelbar vorher insolirte Gas.

Versuchsreihe XII.

Erste Versuchsreihe mit Tageslicht.

I.	II.	
	a	*b*
0		
1	5,5	8,5
2	6,0	8,5
3	6,5	9,0
4	11,5	10,0
5	32,0	12,0
6	73,0	27,0
7	etc.	75,0
		etc.

Zweite Versuchsreihe mit directem Sonnenlicht.

I.	II.	
	a	*b*
0		
1	0,5	0,5
2	13,5	0,5
3	18,0	19,0
4	16,0	35,0
5	29,0	54,0
6	38,0	50,0
7	55,0	etc.
	etc.	

Obgleich die zur Insolation der getrennten Gase dienende Helligkeit bei diesen Versuchen so grofs war, dafs die Verbindungsfähigkeit der Gase, wenn sie gemischt gewesen wären, sich momentan bis zur explosiven Entzündung gesteigert haben würde, so zeigte sich bei den ganz

unter denselben Verhältnissen getrennt insolirten Gasen innerhalb der Gränzen unvermeidlicher Beobachtungsfehler dieselbe Verdindungsfähigkeit wie bei dem gar nicht insolirten Gase. Diese Versuche zeigen daher, dafs das Licht weder im Wasserstoff noch im Chlor allein eine Veränderung hervorbringt und dafs die in einem Gemische beider vom Lichte hervorgebrachten Wirkungen auf photochemischen Einflüssen beruhen müssen, welche sich lediglich nur *auf die in Thätigkeit begriffene Anziehung chemisch wirkender Molecüle* erstrecken.

Wir haben im Verlaufe dieser Untersuchung vielfach Gelegenheit gehabt, zu zeigen, dafs die Curven, welche für eine gleichbleibende Lichtstärke die Zunahme der chemischen Wirkungen nach der Zeit ausdrücken, ein Maximum in der Wirkungszunahme zeigen, das sich durch einen Wendepunkt an der Curve zu erkennen giebt. Es schien uns nicht ohne Interesse, noch weiter zu untersuchen, ob diese Eigenschaft der Inductionscurven in der Wirkungsweise der chemischen Kräfte überhaupt ihren Grund hat, oder ob der Einflufs des Lichts dabei eine besondere Rolle spielt. Wir haben daher noch einige Versuche über idiochemische Induction d. h. über die Zunahme der Verbindungsfähigkeit bei Reactionen angestellt, die ohne äufsere Mitwirkung der Wärme, des Lichtes oder anderer fremder Kräfte allein und ausschliefslich unter dem Einflusse chemischer Kräfte selbst vor sich gehen.

Es diente zu diesen Versuchen eine sehr verdünnte wässerige, mit Weinsäure versetzte Bromlösung, die bei ein und derselben Temperatur im Dunkeln sich selbst überlassen eine sehr langsame Zersetzung erleidet, bei der das freie Brom allmählich in Bromwasserstoffsäure übergeht.

Von dieser Lösung wurde nach den Zeiten T_0 T_1 . . T_n ein gleiches Volumen auf seinen Bromgehalt durch iodometrische Titrirung untersucht und durch Subtraction des so gefundenen Bromgehalts B_1 von dem zu Anfang des Versuchs vorhandenen Bromgehalt B_0 die Menge des vom Anfang des Versuchs bis zum Zeitpunkt der Titrirung in

Verbindung getretenen Broms $B_0 - B_1$ bestimmt. Bezeichnet man durch α die in einem Bürettengrade enthaltene Jodmenge, durch n die zur Zerstörung des Jods im Ueberschufs angewandte Masse schweflicher Säure, durch t die zur Zerstörung von ein Maafs schweflicher Säure nöthigen Bürettengrade, durch t_1 die zur Zerstörung der überschüssig zugesetzten schweflichen Säure erforderlichen Bürettengrade, und durch Br und J die Atomgewichte des Jods und Broms, so erhält man die in dem untersuchten Flüssigkeitsvolumen enthaltene Brommenge B mit Hülfe der Gleichung:

$$B = \frac{\alpha(nt - t_1) Br}{J}.$$

Hat man auf diese Weise für die Zeiten $T_0\ T_1 \ldots$ die in ein und demselben Maafs Bromflüssigkeit vorhandenen Brommengen $B_0\ B_1 \ldots$ bestimmt, so ergeben sich daraus die von ein Theil des in der Lösung ursprünglich vorhandenen Broms zu den Zeiten $T_1\ T_2 \ldots$ in Verbindung getretene Brommengen gleich $\frac{B_0 - B_1}{B_0}$, $\frac{B_0 - B_2}{B_0} \ldots$

Die Flüssigkeiten der Versuchsreihe XIII enthielten bei Versuch 1 auf 1 Grm. Brom 1,139 krystallisirte Weinsäure und 648,9 Grm. Wasser; bei Versuch 2 auf 1 Grm. Brom 1,654 Weinsäure und 705,5 Wasser; bei Versuch 3 auf 1 Grm. Brom 6,6166 Weinsäure und 1410,2 Wasser. Bei sämmtlichen Titrirungen war $\alpha = 0{,}0022593$. Als Werthe für J und Br wurden die Zahlen 794,37 und 500,00 bei der Berechnung angenommen.

Die folgende Zusammenstellung der Versuche giebt in der ersten Verticalspalte die Zeitdauer der freiwilligen Zersetzung in Stunden $T_0\ T_1 \ldots$, die zweite, dritte und vierte die Elemente der Titrirung, die fünfte die Werthe $B_0\ B_1 \ldots$ und die letzte $\frac{B_0 - B_1}{B_0}$ den Bromverlust 1 Theil Brom für die successiven Zeiten $T_0\ T_1 \ldots$

Versuchsreihe XIII.

Versuch 1.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	2	30,2	53,4	0,10864	0,00000
2	1	17,2	92,6	0,10722	0,01307
18	2	29,7	52,3	0,10651	0,01961
20	2	19,1	46,7	0,10566	0,02743
26	2	15,0	44,0	0,10381	0,04446
42,5	2	40,9	56,5	0,10253	0,05624
65,5	2	39,7	45,6	0,07323	0,32574
88,5	1	16,4	59,9	0,06185	0,43068
136,5	1	35,5	68,6	0,04707	0,56673
163,0	1	50,5	79,5	0,04124	0,62039

Versuch 2.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	2	10,9	42,1	0,10424	0,00000
17	2	45,0	59,0	0,10381	0,00413
27	2	30,1	50,0	0,09415	0,09680
102,5	1	33,3	69,1	0,05091	0,51164
125	1	29,1	60,7	0,04493	0,56901
150	1	35,8	61,2	0,03612	0,65354
198	1	52,4	71,2	0,02673	0,74362

Versuch 3.

T	n	t_1	t	B	$\frac{B_0 - B_1}{B_0}$
0	1	5,0	42,6	0,05347	0,00000
17	1	22,5	59,0	0,05190	0,02935
27	1	18,3	50,0	0,04508	0,15695
76	1	18,4	35,5	0,02474	0,53538
102,5	1	63,4	69,1	0,00811	0,84841
125	1	58,3	60,7	0,00341	0,93616
150	1	60,1	60,1	0,00000	1,00000

Die den Versuchen 1, 2 und 3 entsprechenden Curven No. 1, 2 und 3 Fig. 7 Taf. V zeigen die Zunahme der gebildeten Bromwasserstoffsäure nach den auf der Abscissenlinie aufgetragenen Zeiten.

Es kann mithin, da auch diese Curven einen Wendepunkt haben, bei der idiochemischen Induction, wie bei der

photochemischen eine Phase im Verlaufe der Zersetzung geben, wo die Wirkungs*zunahme* ein Maximum erreicht. Der Eintritt eines solchen Maximums scheint daher nicht in einer besonderen Eigenthümlichkeit der Lichtwirkungen, sondern in der Wirkungsweise der Verwandtschaftskräfte selbst zu liegen.

Die Gesetze der photochemischen Induction, welche wir in diesem Abschnitte festgestellt haben, geben den Schlüssel zur Erklärung für viele der räthselhaften Erscheinungen, welche den photographischen Processen zum Grunde liegen. Ohne hier auf die Beziehungen dieser Gesetze zu den Vorgängen bei der Photographie im Allgemeinen ausführlicher einzugehen, wollen wir nur einer Erscheinung Erwähnung thun, die so räthselhaft gewesen ist, dafs man geglaubt hat, sie nur durch die Annahme einer ganz neuen Eigenschaft gewisser Lichtbestandtheile, sogenannter »*rayons continuateurs*« erklären zu können. Diese Erscheinung beruht auf folgenden zuerst von E. Becquerel angestellten Beobachtungen. Setzt man eine iodirte Daguerre'sche Platte oder ein empfindliches photographisches Papier, welches zur Hälfte verdunkelt ist, einer gleichförmigen Bestrahlung aus, die nicht hinreicht einen unmittelbar sichtbaren oder durch photographische Präparation darstellbaren Lichteindruck zu erzeugen, so hat das Papier oder die Platte die Eigenschaft erlangt, wenn alle Punkte ihrer Oberfläche nun einer schwachen *gleichförmigen* Beleuchtung ausgesetzt werden, an der vorher insolirten Stelle sich zu schwärzen, während die vorher nicht insolirte noch unverändert bleibt. Geschah die erste kurze Insolation nicht an allen Stellen mit gleicher Lichtstärke, so erfolgt später die Schwärzung mit einer diesen Lichtstärken entsprechenden Intensität, und zwar so vollkommen, dafs ein angefangenes Daguerre'sches Bild fast eben so vollkommen ausgearbeitet wird, als ob die ursprünglichen Abstufungen des Lichts, nicht aber ein an allen Stellen gleich starkes Licht darauf fortgewirkt hätte. Um diese auffallende Erscheinung zu erklären, bedarf es der Annahme nicht, dafs

es eine besondere Klasse von Lichtstrahlen giebt, welche die photochemischen Wirkungen nur fortzusetzen, aber nicht einzuleiten vermögen. Die Erscheinung ist vielmehr eine einfache Folge der photochemischen Induction, und zeigt, dafs sich die von uns nur für das Chlorknallgas nachgegewiesenen Phänomene auch bei anderen photochemischen Processen, nur in etwas veränderter Form, wiederfinden. Wäre das Chlorknallgas ein fester Körper, der sich unbeschadet seiner Lichtempfindlichkeit wie Jodsilber auf Papier fixiren liefse, so müfste ein solches mit diesem Ueberzuge bedecktes Papier jenes auffallende Verhalten genau so zeigen, wie man es auf Daguerre'schen Platten oder photographisch wirksamen Schichten in der Wirklichkeit beobachtet. Um diese Behauptung zu rechtfertigen, wollen wir uns vorstellen, dafs eine solche Chlorknallgasschicht die Empfindlichkeit des Gases in Versuchsreihe IV Versuch *d* dieser Abhandlung besitze. Wir wollen uns ferner vorstellen, dafs die Schicht zur Hälfte verdunkelt, zur Hälfte frei 5 Minuten lang wie in Versuch 1 bestrahlt worden sey, so ist die Wirkung auf dem verdunkelten wie auf dem beleuchteten Theile der Schicht immer noch 0, wie die Zahlen des Versuchs 1 zeigen. Die Platte wird daher weder auf dem verdunkelten noch auf dem beleuchteten Theile eine Veränderung zeigen und eben so wenig durch irgend ein Reagens eine solche erkennen lassen. Setzt man aber jetzt die ganze Schicht einer gleichförmigen Bestrahlung aus, so wird sich der eben verdunkelte Theil derselben ganz anders verhalten als der bereits insolirte. Dieser letztere wird nun in den ersten 5 Minuten eine Veränderung erleiden, welche durch die gebildete Salzsäuremenge $2{,}1+14{,}6+29{,}2+31{,}4+30{,}1=107{,}4$ ausgedrückt wird, während auf dem letzteren noch nicht insolirten Theile der Schicht in derselben Zeit und durch dieselbe Lichtmenge dem Versuche 1 *d* zufolge noch gar keine Salzsäurebildung stattfinden kann. Gäbe sich die Salzsäurebildung, wie bei dem Chlorsilber, durch eine dunkle Färbung zu erkennen, so würde der bei der ersten Bestrahlung verdunkelt ge-

haltene Theil der Wasserstoffchlorschicht auch jetzt noch weifs, der andere dagegen schwarz erscheinen, sich also genau so verhalten wie unter denselben Verhältnissen, die empfindliche Schicht einer Silberplatte oder eines photographischen Papiers.

Betrachten wir nun den zweiten Fall, wo ein durch verschiedene Lichtabstufungen begonnenes Bild bei einer darauf folgenden gleichförmigen Bestrahlung doch noch den früheren Lichtabstufungen entsprechend weiter ausgearbeitet und fortgebildet wird. Wir denken uns wieder eine fixirte Wasserstoffchlorschicht von der Empfindlichkeit der zur Versuchsreihe IV benutzten Chlormischung, und nehmen an, dafs auf die Stellen p_1 p_2 p_3 p_4 die auch bei jenen Versuchen benutzten Lichtstärken 1, 1,78, 2,45, 4,17 einwirken, so ist den Versuchen 1*c*, 2*c*, 3*c* zufolge nach Verlauf der ersten Minute die chemische Wirkung, gemessen durch die in der Minute gebildete Salzsäure, bei p_1 0, bei p_2 2,1, bei p_3 5,2 und bei p_4 65,6. Dividirt man diese Zahlen durch die zugehörigen Lichtstärken, so erhält man für die Salzsäuremengen, welche an den Stellen p_1 p_2... in gleichen Zeiten bei der Bestrahlung 1 also bei einer gleichförmigen Beleuchtung gebildet werden, der Reihe nach die Werthe 0, 1,18, 2,12, 15,7. Diese Zahlen drücken mithin die Verbindungsfähigkeit oder, was dasselbe ist, die Empfindlichkeit der sensiblen Schicht an den Stellen p_1 p_2 p_3 p_4 aus. Nach Verlauf der zweiten Minute würde die Empfindlichkeit an denselben Stellen 0, 6,07, 26,8, 29,3, und nach 3 Minuten würde sie 18,6, 32,7 und 54,7 geworden seyn. Man sieht daher, dafs die Empfindlichkeit der Schicht durch die ersten Lichteindrücke verändert wird, und zwar so verändert wird, dafs der gröfseren Helligkeit auch eine gröfsere Empfindlichkeit entspricht. Könnte man die Empfindlichkeit, welche die Schicht bei den ersten Lichteindrücken eines Bildes erlangt, durch Schattirungen auf dieselbe auftragen, so würden diese Schattirungen das Bild selbst darstellen. Bei gleichförmiger Bestrahlung mufs daher auch die chemische Wirkung diesem ideel-

len Bilde conform erfolgen, und wenn die chemische Wirkung durch eine Färbung sichtbar wäre, ein wirkliches Bild entstehen.

Nachdem wir in diesem Abschnitte die wichtigsten Erscheinungen der photochemischen Induction betrachtet haben, wollen wir uns in dem nächsten mit den Gesetzen beschäftigen, von welchen die chemischen Wirkungen des Lichtes nach vollendeter Induction beherrscht werden.

II. *Ueber die Axenverhältnisse des Hemiorthotips; von Leander Ditscheiner.*

Je mehr Bestimmungsstücke eine Grundgestalt bedarf, je complicirter also das Axensystem eines Krystallsystemes ist, desto weniger kommt der Krystallograph in die Lage aus der Grundgestalt allein die nöthigen Bestimmungsstücke herleiten zu müssen, denn es stehen ihm dann andere Gestalten zu Gebote, aus denen er diese Bestimmungsstücke bequemer herzuleiten im Stande ist; und da bei solchen Fällen es sich nicht allein um die Grundgestalt, sondern auch um die anderen Gestalten handelt, so ist diese Bestimmung auch zugleich eine Combinationsentwickelung. Oft ist es jedoch wünschenswerth, nur die Abmessungen der Grundgestalt zu kennen und da kommt man offenbar schneller und genauer zum Resultate, wenn man diese allein aus den Kantenwinkeln der Gestalt zu berechnen im Stande ist. Und diefs betrifft besonders das Hemiorthotip. Die Bestimmung der Axenverhältnisse dieser Gestalt geschieht bisher immer aus anderen Gestalten, trotzdem dafs sich dieselbe fast immer mit ihrer vollen Flächenanzahl, also nicht blofs durch eine ihrer Hälften vertreten, an den in der Natur vorkommenden Combinationen findet.

Der Grund, warum diefs bisher nicht geschehen ist, mag wohl darin liegen, dafs man die complicirte mathematische Ableitung scheute, um lieber in jedem speciellen Falle eine etwas weniger complicirte Rechnung auszuführen.

Beim anorthotipen Systeme (triklinischen Systeme) ist diefs wohl weniger der Fall, denn hier erscheint die Grundgestalt fast wie mit ihrer vollen Fächenanzahl, man ist also auch nicht leicht im Stande die Kantenwinkel durch Messung zu bestimmen, was jedoch beim hemiorthotipen System ganz gut angeht.

Die folgenden Zeilen sollen also die Relationen entwickeln, welche zwischen den Axen und den Kantenwinkeln eines Hemiorthotipes herrschen, und sie sollen zeigen, wie man die einen dieser Gröfsen berechnet, wenn die andern gegeben sind.

Das Hemiorthotip ist die Grundgestalt des hemiorthotipen, auch klinorhombisches und monoklisches genannten Krystallsystems.

Es bedarf das Hemiorthotip zu seiner vollkommenen Bestimmung mindestens drei bekannte Gröfsen, welche entweder die Kantenwinkel oder die Axenverhältnisse sind. Diese letzteren sind es, welche man bei einem in der Natur vorkommenden Hemiorthotipe messen und bestimmen kann, und aus welcher dann die Axenverhältnisse berechnet werden müssen.

Das Hemiorthotip besitzt bekanntlich drei Axen, von denen zwei auf einander senkrecht stehen, und die Diagonalen genannt werden. Die dritte aber nur auf einer dieser Axen senkrecht steht und aber gegen die zweite geneigt ist. Man nennt diese geneigte Axe die Hauptaxe der Gestalt. Alle drei Axen haben eine verschiedene Länge. Ferner besitzt das Hemiorthotip vier verschiedene Kantenwinkel, einen Randkanten- und drei Axenkantenwinkel; davon sind nur drei zur vollständigen Bestimmung nöthig, der vierte Kantenwinkel ist durch die drei anderen vollkommen bestimmt, wie unten in einer mathematischen Relation gezeigt werden wird.

Das Axenverhältnifs eines Hemiorthotips ist nach den Annahmen von Friedr. Mohs $a:b:c:d$, in welchem Verhältnisse die Gröfse d als Einheit angenommen ist. Ist nun Fig. 8 Taf. IV ein Hemiorthotip, so ist $AP = a$, $MB = b$, $MC = c$ und $MP = d = 1$. Die Gröfse a ist die Länge desjenigen Perpendikels, welches man von der Spitze A auf jene Diagonale fällt, in welcher die Abweichung der Hauptaxe AM stattfindet. b drückt die Länge dieser Diagonale aus. c ist die zweite Diagonale, welche senkrecht auf der Hauptaxe steht. d ist die Länge der Entfernung des Fufspunktes P des Perpendikels AP von dem Mittelpunkte M der ganzen Gestalt.

Prof. Naumann bestimmt das Hemiorthotip durch Angabe des Verhältnisses $a:b:c$ und des Neigungswinkels α der Hauptaxe gegen die Diagonale b. Es ist also Naumann $a = AM$, $b = MB$, $c = MC$ und $\alpha = \angle AMB$.

Die ganze Abhandlung zerfällt nun der Natur der Sache nach in drei Abtheilungen. Die erste Abtheilung soll die Relationen bestimmen, welche zwischen den Kantenwinkeln und den Axen eines Hemiorthotipes herrschen, wenn die letzteren gegeben sind. Die zweite Abtheilung soll diejenigen Relationen bestimmen, welche zwischen eben diesen Gröfsen bestehen, wenn die ersteren gegeben sind; und die dritte Abtheilung soll alle jene Folgerungen enthalten, welche man aus diesen Relationen zu ziehen im Stande ist.

I.

Die Aufgabe, welche diese Abtheilung aufzulösen hat, ist wie schon erwähnt die Aufstellung der Relationen für die Kantenwinkel, indem diese als Functionen der Axenverhältnisse ausgedrückt werden, unter der Voraussetzung, dafs die Axen als gegebene Gröfsen angesehen werden können. Es dienen diese Relationen dazu, um die Kantenwinkel eines Hemiorthotipes zu bestimmen, wenn die Axenverhältnisse aus anderen Gestalten bereits berechnet worden sind.

Es sey also Fig. 8 Taf. IV ein Hemiorthotip, so ist wie

schon oben bemerkt worden ist, AA' die Hauptaxe, BM ist jene Diagonale b, in welcher die Abweichung der Hauptaxe stattfindet, AP senkrecht auf MB ist $= a$ und $MP = d$ ist die als Einheit angenommene Gröfse. $c = MC$ endlich ist die zweite Diagonale der Basis $BCB'C'$. Ferner ist die Kante $AB' = BA'$ und es sey der ihnen entsprechende Kantenwinkel $= y$, jene $AB = A'B'$, sowie ihr Kantenwinkel $= y'$ und endlich die Kanten $AC = A'C = A'C' = AC'$ und $CB = BC' = C'B' = B'C$ und die ihnen entsprechenden Kantenwinkel seyen mit x und mit z bezeichnet.

Um nun den Kantenwinkel y zu bestimmen, so führe man eine Ebene senkrecht auf die diesen Kantenwinkel entsprechende AB', welche schneidende Ebene zugleich durch die Punkte C und C' also auch durch die Linie CC' geht. Diese Ebene schneidet die Linie AB' in dem Punkte D, ferner schneidet sie die Ebene AMB' in der Linie MD, welche Linie offenbar auf der Kante AB' senkrecht steht, und endlich schneidet sie die Ebenen $AC'B'$ und ACB' nach den ebenfalls auf AB' senkrecht stehenden Linien DC' und DC. Ferner ist der Winkel $CDC' = y$ und die Winkel $C'DM = CDM = \frac{y}{2}$, nach rein mathematischen Gründen, da $C'M = CM$ und $C'D = CD$ nach der Congruenz der Dreiecke $C'DM$ und CDM, aus welchen die Winkelgleichheit folgt.

Nun folgt aber aus dem Dreiecke MDC', dafs tang MDC' $= \operatorname{tang} \frac{y}{2} = \frac{MC'}{MD} = \frac{c}{\delta}$, wenn $MD = \delta$ gesetzt wird.

Es handelt sich demnach um die Bestimmung der Gröfse $MD = \delta$, denn wenn diese bestimmt, so ist auch tang $\frac{y}{2}$ gegeben. Fig. 9 Taf. IV stelle die Ebene $AB'A'B$ von Fig. 8 Taf. IV vor, in welcher die Punkte durch die nämlichen Buchstaben bezeichnet werden wie in Fig. 8. So ist auch wieder die Gröfse $\delta = MD$, senkrecht stehend auf der Linie AB'. Da aber in dieser Figur die Aehnlichkeit der Dreiecke MDB' und APB' sogleich auffällt, so findet auch folgende Proportion statt:

$$MD : AP = MB' : AB'.$$

Es ist aber hier MD die zu bestimmende Gröfse. AP ist $= a$ und $MB' = b$ und die Gröfse AB' folgt aus dem Dreiecke APB'. Es ist nämlich $MB'^2 = AP^2 + PB'^2$, woraus folgt $AB' = \sqrt{a^2 + (b-d)^2}$. Somit geht die obige Proportion über in folgende:

$$\delta : a = b : \sqrt{a^2 + (b-d)^2}.$$

Also ist auch hieraus:

$$\delta = \frac{a.b}{\sqrt{a^2 + (b-d)^2}}$$

Da aber $\tang \frac{y}{2} = \frac{c}{\delta}$ ist, so ist auch:

$$\tang \frac{y}{2} = \frac{c}{a.b} \sqrt{a^2 + (b-d)^2}.$$

Nun ist aber nach einer trigonometrischen Relation:

$$\cos y = \frac{1 - \tang^2 \frac{y}{2}}{1 + \tang^2 \frac{y}{2}}$$

und wenn man in diese Formel den eben gefundenen Werth von $\tang^2 \frac{y}{2}$ setzt, so folgt endlich der gesuchte Werth für $\cos y$ als der folgende:

$$\cos y = \frac{a^2(b^2 - c^2) - c^2(b-d)^2}{a^2(b^2 + c^2) + c^2(b-d)^2} \quad . \; . \; . \quad (1.)$$

Der Cosinus des Kantenwinkels y' wird auf eine ganz ähnliche Art gefunden. Man führt eine Ebene senkrecht auf die entsprechende Kante AB, welche Ebene aber auch zugleich durch die beiden Punkte C und C' geht, so schneidet diese Ebene die Kante AB in dem Punkte E (Fig. 8 und 9 Taf. IV), ferner schneidet sie die Ebene $ABB'A'$ nach der Linie EM, welche Linie senkrecht auf AB steht und sie schneidet auch die Ebenen ABC und ABC' nach den ebenfalls auf AB senkrecht stehenden Linien EC und EC'. Der Winkel CEC' ist offenbar $= y'$, der Winkel $CEM = C'EM = \frac{y'}{2}$, aus ähnlichen Gründen wie oben

$C'DM = \frac{y}{2}$ ist. Aus dem Dreiecke EMC' folgt ganz einfach:

$$\text{tang}\,\frac{y'}{2} = \frac{C'M}{EM} = \frac{c}{\varepsilon}.$$

Nun mufs man wieder aus Fig. 9 Taf. IV den Werth von ε bestimmen. Diefs geschieht durch die Aehnlichkeit der beiden Dreiecke BEM und BAP, woraus die Proportion folgt:

$$EM : AP = MB : AB.$$

In dieser Proportion ist $EM = \varepsilon$; die zu bestimmende Gröfse AP ist $= a$, $MB = b$ und die Gröfse AB folgt aus dem Dreiecke ABM; es ist nämlich:

$$AB^2 = AP^2 + BP^2;$$

und wenn man statt AP und BP die ihnen entsprechenden Werthe a und $b + d$ setzt, so folgt dann auch:

$$AB = \sqrt{a^2 + (b + d)^2}.$$

Die obige Proportion verwandelt sich somit in folgende:

$$\varepsilon : a = b : \sqrt{a^2 + (b + d)^2}.$$

Der Werth von ε ist dann leicht gefunden, er ist dann einfach:

$$\varepsilon = \frac{a.b}{\sqrt{a^2 + (b+d)^2}}.$$

Setzt man nun diesen Werth in die obige Gleichung $\text{tang}\,\frac{y'}{2} = \frac{c}{\varepsilon}$, so erhält man dann:

$$\text{tang}\,\frac{y'}{2} = \frac{c}{a.b}\sqrt{a^2 + (b + d)^2},$$

und da wieder $\cos y' = \dfrac{1 - \text{tg}^2\,\frac{y'}{2}}{1 + \text{tg}^2\,\frac{y'}{2}}$ ist, so erhält man, wenn in dieser Gleichung gehörig substituirt wird und sie auch gehörig reducirt wird, den folgenden Werth:

$$\cos y' = \frac{a^2(b^2 - c^2) - c^2(b+d)^2}{a^2(b^2 + c^2) + c^2(b+d)^2} \quad . \; . \; . \; (2)$$

Zur Bestimmung des dritten Axenkantenwinkels x führe man wieder eine Ebene, senkrecht auf die betreffende Axenkante AC', welche Ebene zugleich durch den Punkt B' geht. Diese Ebene schneide die Kante AC' in dem Punkte F, ferner die Ebene ABB' nach der auf AA' senkrecht stehenden Linie $B'H$ und die Linie AA' selbst in dem Punkte G. Die Ebene AMC' wird von der geführten Ebene nach der Linie GF geschnitten, welche eine auf AC' senkrecht stehende Linie ist. Die Linien $B'F$ und HF sind die Schnitte der Ebene HFB' mit den Ebenen $AB'C'$ und ABC'.

Der Winkel $B'FH$ ist der zu bestimmende Winkel x, und es ist nach Fig. 8 Taf. IV offenbar:

$$\text{Winkel } B'FH = \text{Winkel } B'FG + \text{Winkel } GFH.$$

Sind also die Winkel $B'FG$ und GFH gegeben, so ist auch der Winkel x gegeben nach der trigonometrischen Relation:

$$\operatorname{tang} x = \operatorname{tang}(\alpha + \beta) = \frac{\operatorname{tang}\alpha + \operatorname{tang}\beta}{1 - \operatorname{tang}\alpha \,.\, \operatorname{tang}\beta}.$$

Nun folgt aber aus derselben Figur die Gleichung:

$$\operatorname{tang} B'FG = \frac{GB'}{GF} = \frac{\alpha}{\gamma},$$

und ebenso die Gleichung:

$$\operatorname{tang} GFH = \frac{HG}{GF} = \frac{\beta}{\gamma}.$$

Es handelt sich nun offenbar um die Bestimmung der Gröfsen $GB' = \alpha$, $HG = \beta$, und $GF = \gamma$, so wie $GM = \delta$.

Aus der Aehnlichkeit der beiden Dreiecke AMP und GMB' Fig. 10 Taf. IV, folgt die Proportion:

$$B'G : GM = AP : MP,$$

d. i. wie

$$\alpha : \delta = a : d.$$

Ferner folgt aus eben diesen Dreiecken, die Proportion:

$$B'G : B'M = AP : AM,$$

d. i. wie

$$\alpha : b = a : \sqrt{a^2 + d^2}.$$

Zur Bestimmung des Werthes von β ziehe man von B aus

auf die Linie AA' die Senkrechte BK, so ist auch $BK = B'G = a$ und aus der Aehnlichkeit der Dreiecke AHG und ABK folgt die Proportion:

$$GH : BK = AG : AK$$
$$= AM - MG : AM + MK$$

d. i. wie

$$\beta : \alpha = a^2 + d^2 - b : a^2 + d^2 + b.$$

Bestimmt man nun aus dieser Proportion die Gröfse β, so erhält man sehr leicht:

$$\beta = \frac{a.b}{\sqrt{a^2+d^2}} \cdot \frac{a^2+d^2-b}{a^2+d^2+b}.$$

Aus der Fig. 11 Taf. IV, in welcher $AM = \sqrt{a^2+d^2}$, $MG = \delta$ und $MC' = c$ und auch $GF = \gamma$ ist, folgt aus der Aehnlichkeit der Dreiecke AGF und AMC' die Proportion:

$$GF : GA = MC' : AC'$$

d. i. wie

$$\gamma : AM - \delta = c : \sqrt{c^2 + d^2 + a^2}$$

oder auch wie

$$\gamma : \frac{d^2 + a^2 - b}{\sqrt{a^2+d^2}} = c : \sqrt{c^2 + a^2 + d^2}$$

und aus dieser Proportion folgt:

$$\gamma = \frac{c}{\sqrt{a^2+d^2}} \cdot \frac{a^2+d^2-b^2}{\sqrt{c^2+a^2+d^2}}.$$

Setzt man die eben gefundenen Werthe für α, β und γ in die Werthe für tangα und tangβ, so erhält man:

$$\text{tang}\,\alpha = \frac{a.b}{c} \cdot \frac{\sqrt{c^2+a^2+d^2}}{a^2+d^2-b}$$

und ähnlich:

$$\text{tang}\,\beta = \frac{a.b}{c} \cdot \frac{\sqrt{c^2+a^2+d^2}}{a^2+d^2+b}.$$

nach der schon oben angegebenen Gleichung $\text{tg}(\alpha+\beta) = ..$ folgt somit die Relation:

$$\text{tg}\,\alpha = \text{tg}(\alpha+\beta) = \frac{\frac{a.b}{c}\sqrt{c^2+a^2+d^2}\left[\frac{1}{a^2+d^2+b} + \frac{1}{a^2+d^2-b}\right]}{1 - \frac{a^2 b^2}{c^2} \cdot \frac{c^2+a^2+d^2}{(a^2+d^2+b)(a^2+d^2-b)}}.$$

Um nun den $\cos x$ zu finden, wende man die trigonometrische Relation an $\cos^2 x = \frac{1}{1+\text{tang}^2 x}$ und man erhält somit:

$$\cos^2 x = \frac{[a^2(c^2-b^2)-c^2(b^2-d^2)]^2}{N}$$

wo:

$$N = a^4(c^2-b^2)+c^4(b^2-d^2)^2-2a^2c^2(c^2-b^2)(b^2-d^2) + 4a^2b^2c^2(a^2+c^2+d^2)$$

und wenn man im Nenner dieses Bruches eine gehörige Reduction vornimmt, so erhält man die Gleichung

$$\cos^2 x = \frac{[a^2(c^2-b^2)-c^2(b^2-d^2)]^2}{a^4(c^2+b^2)+c^4(b^2-d^2)^2+2a^2c^2(c^2+d^2)(b^2+d^2)}$$

und da auch $2(b^2+d^2)=(b+d)^2+(b-d)^2$ ist, so folgt, wenn man diefs in die eben gefundene Gleichung setzt:

$$\cos^2 x = \frac{[a^2(c^2-b^2)-c^2(b^2-d^2)]^2}{[a^2(c^2+b^2)+(b+d)^2c^2][a^2(c^2+b^2)+(b-d)^2c^2]}$$

und durch Ausziehen der Quadratwurzel folgt die gesuchte Gleichung:

$$\cos x = \frac{a^2(c^2-b^2)-c^2(b^2-d^2)}{\sqrt{[a^2(c^2+b^2)+(b+d)^2c^2][a^2(c^2+b^2)+(b-d^2)c^2]}} \quad (3).$$

Die Bestimmung des Randkantenwinkels z findet der eben vorgenommenen Entwickelung ganz ähnlich statt. Die auf die Randkante senkrechte Ebene ALN, welche also durch den Punkt A geht, schneidet die Randkante $B'C'$ in dem Punkte L. Die Ebene ABB' wird nach der auf BB' senkrecht stehenden Linie AN geschnitten. LP d. i. der Durchschnitt der schneidenden Ebene ALN mit der Ebene $BB'C'$, steht senkrecht auf der Kante $B'C'$. Der Winkel ALN ist nun der zu bestimmende Randkantenwinkel z.

Es ist nun wieder

$z =$ Winkel $ALN =$ Winkel $ALP +$ Winkel PLN.

Sind somit diese beiden Winkel ALP und PLN gegeben, so ist auch der Winkel z bestimmt nach der trigonometrischen Function:

$$\text{tang}\, z = \text{tang}(\psi+\psi') = \frac{\text{tang}\,\psi + \text{tang}\,\psi'}{1-\text{tang}\,\psi \,.\, \text{tang}\,\psi'}$$

Nun ist aber wieder nach Fig. 8

$$\text{tang}\,\psi = \text{tang}\,.\,ALP = \frac{AP}{LP} = \frac{\alpha'}{\gamma'}$$

und es ist auch

$$\text{tang}\,\psi' = \text{tang}\,PLN = \frac{PN}{LP} = \frac{\beta'}{\gamma'}.$$

Sollen also nun ψ und ψ' bestimmt seyn, so müssen es die Gröfsen α', β' und γ' seyn, es handelt sich somit nur um die Bestimmung dieser Gröfsen.

Aus Fig. 10 folgt nun $AP = a = \alpha'$.

Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke $B'PN$ und $B'P'A'$ folgt die Proportion

$$PN : P'A' = B'P : B'P' \text{ d. i. wie}$$
$$\beta' : \alpha' = b - d : b + d.$$

Da nun nach obigen $\alpha' = a$ ist, so ist auch der Werth von β' gefunden; es ist nämlich

$$\beta' = a \,.\, \frac{b - d}{b + d}.$$

Der Werth von γ' folgt aus Fig. 12, in welcher $PL = \gamma'$, $MB' = b$ und $MC' = c$ ist. Aus der Aehnlichkeit der Dreiecke $B'PL$ und $B'MC'$ folgt die Proportion:

$$PL' : MC' = PB' : B'C' \text{ d. i. wie}$$
$$\gamma' : c = b - d : \sqrt{b^2 + c^2}$$

und aus dieser Proportion wird

$$\gamma' = \frac{c(b-d)}{\sqrt{b^2+c^2}}.$$

Substituirt man nun diese eben gefundenen Werthe in den Gleichungen für ψ und ψ', welche oben aufgestellt worden sind, so erhält man folgende Gleichungen:

$$\text{tang}\,\psi = \frac{a\sqrt{b^2+c^2}}{c\,(b+d)}$$

und ebenso auch

$$\text{tang}\,\psi' = \frac{a\sqrt{b^2+c^2}}{c\,(b-d)}.$$

Setzt man diese Werthe in die Gleichung für tang z $=$ tang $(\psi + \psi')$, so erhält man folgende Gleichung

$$\tang z = \frac{2abc\sqrt{b^2+c^2}}{c^2(b^2-d^2)-a^2(b^2+c^2)}$$

und durch Bestimmung von $\cos^2 x$ aus dieser Gleichung und gehörige Reduction erhält man endlich:

$$\cos^2 z \frac{[c^2(b^2-d^2)-a^2(b^2+c^2)]^2}{[a^2(b^2+c^2)+(b+d)^2c^2][a^2(b^2+c^2)+(b-d)^2c^2]}.$$

Zieht man aus diesem Ausdruck die Quadratwurzel, so erhält man endlich den Werth:

$$\cos z = \frac{c^2(b^2-d^2)-a^2(b^2+c^2)}{\sqrt{[a^2(b^2+c^2)+(b+d)^2c^2][a^2(b^2+c^2)+(b-d)^2c^2]}} \quad (4).$$

Aus diesen vier Relationen kann man sehr leicht eine fünfte Relation ableiten, welche die Abhängigkeit der vier Winkel y, y', x und z untereinander darstellt, und diese Relation ist folgende Gleichung

$$-\cos z = \cos x + \sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')} \quad \ldots (5).$$

Dann sind noch folgende Gleichungen zu bemerken, welche sich ohne alle Schwierigkeiten ableiten lassen

$$\left.\begin{aligned}
\cos BAB' &= \frac{a^2-b^2+d^2}{\sqrt{[a^2+(b+d)^2][a^2+(b-d)^2]}} \\
\cos CAC' &= \frac{a^2+d^2-c^2}{a^2+d^2+c^2} \\
\cos CBC' &= \frac{b^2-c^2}{b^2+c^2} \\
\tang ABP &= \frac{b+d}{a} \\
\tang B'AP &= \frac{b-d}{a} \\
\tang MAP &= \frac{d}{a}\,.\ \tang AMB' = \frac{a}{d}
\end{aligned}\right\} \quad (6).$$

Setzt man $d=1$, so reduciren sich die Gleichungen (1) (2) (3) und (4) auf folgende, welche wir der weiteren Rechnung zu Grunde legen wollen:

$$\cos y = \frac{a^2(b^2-c^2)-c^2(b-1)^2}{a^2(b^2+c^2)+c^2(b-1)^2} \quad \ldots (I.)$$

$$\cos y' = \frac{a^2(b^2-c^2)-c^2(b+1)^2}{a^2(b^2+c^2)+c^2(b+1)^2} \quad \ldots (II)$$

$$\cos x = \frac{a^2(c^2-b^2)-c^2(b^2-1)}{\sqrt{[a^2(b^2+c^2)+(b+1)^2c^2][a^2(b^2+c^2)+(b-1)^2c^2]}} \text{ (III)}$$

$$\cos z = \frac{-a^2(c^2+b^2)+c^2(b^2-1)}{\sqrt{[a^2(b^2+c^2)+(b+1)^2c^2][a^2(b^2+c^2)+b-1)^2c^2]}} \text{ (IV).}$$

Wenn man in diesen Formeln AA' und den Winkel $AMB' = \alpha$ setzt, so ist dann $AA' = a$, also statt a die Gröfse a^2-1 und statt a auch $\operatorname{tang}\alpha$ setzt, so erhält man die bekannten Formeln, die für die Naumann'schen Annahmen eingerichtet sind:

$$\cos y = \frac{a^2b^2 - a^2c^2\sin^2\alpha - b^2c^2 - 2ab^2c\cos\alpha}{a^2b^2 + a^2c^2\sin^2\alpha + b^2c^2 - 2ab^2c\cos\alpha}.$$

$$\cos y' = \frac{a^2b^2 - a^2c^2\sin^2\alpha - b^2c^2 + 2ab^2c\cos\alpha}{a^2b^2 + a^2c^2\sin^2\alpha + b^2c^2 + 2ab^2c\cos\alpha}.$$

$$\cos x = \frac{-a^2b^2 + a^2c^2\sin^2\alpha - b^2c^2 - 2ab^2c\cos\alpha}{\sqrt{(a^2b^2 + a^2c^2\sin^2\alpha + b^2c^2)^2 - 4a^2b^4c^2\cos^2\alpha}}.$$

$$\cos z = \frac{-a^2b^2 - a^2c^2\sin^2\alpha + b^2c^2 - 2ab^2c\cos\alpha}{\sqrt{(a^2b^2 + a^2c^2\sin^2\alpha + b^2c^2)^2 - 4a^2b^4c^2\cos^2\alpha}}.$$

II.

Mittelst der in der ersten Abtheilung gefundenen Formeln I, II, III und IV, welche die Cosinusse der Axenwinkel als Functionen der Axen ausdrücken, ist man nun leicht im Stande, die Axen a, b, c und d als Functionen der genannten Cosinusse auszudrücken. Es handelt sich jetzt nämlich nur um die Auflösung der genannten vier Gleichungen I, II, III und IV unter der Annahme, dafs $d = 1$ sey.

Die Auflösung dieser Gleichungen ist eine sehr schwierige und geschieht am zweckmäfsigsten durch Anwendung des folgenden Verfahrens.

Man bestimme nun aus den Gleichungen I und II die Werthe von $(b-1)$ und $(b+1)$.

Die Bestimmung des Werthes von $(b+1)$ aus Gleichung II geschieht nun ganz einfach auf folgende Art.

Es ist:

$$\cos y' = \frac{a^2(b^2-c^2)-c^2(b+1)^2}{a^2(b^2+c^2)+c^2(b+1)^2},$$

Daraus folgt ganz einfach:

$$a^2(b^2+c^2)\cos y'+c^2(b+1)^2\cos y'=a^2(b^2-c^2)-c^2(b+1)^2$$
$$a^2[(b^2+c^2)\cos y'-(b^2-c^2)]=-c^2(b+1)^2(\cos y'+1)$$
$$a^2[b^2.(\cos y'-1)-c^2(\cos y'+1)]=-c^2(b+1)^2(\cos y'+1).$$

Und hieraus erhält man nun:

$$(b+1)^2=-a^2\left(\frac{b^2}{c^2}.\frac{\cos y'-1}{\cos y'+1}+1\right)$$
$$=a^2\left(\frac{b^2}{c^2}\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}-1\right)\ldots(\alpha).$$

Auf ganz dieselbe Art erhält man aus der Gleichung (I) den Werth von $(b-1)^2$, wie folgt:

$$(b-1)^2=-a^2\left(\frac{b^2}{c^2}.\frac{\cos y-1}{\cos y+1}+1\right)$$
$$=a^2\left(\frac{b^2}{c^2}.\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}-1\right)\ldots(\beta).$$

Dann bestimmt man den Werth von $\frac{\cos x}{\cos z}$ aus den Gleichungen (III) und (IV) durch Division derselben, und man erhält ihn als folgenden Werth:

$$\frac{\cos x}{\cos z}=\frac{a^2(c^2-b^2)-c^2(b^2-1)}{a^2(c^2+b^2)+c^2(b^2-1)}.$$

Aus dieser Gleichung bestimmt man nun den Werth von b^2-1, welchen Werth man auf ganz dieselbe Art erhält wie oben die Werthe von $(b-1)^2$ und $(b+1)^2$. Er ergiebt sich als folgender:

$$b^2-1=a^2\left(\frac{b^2}{c^2}.\frac{\cos x-\cos z}{\cos x+\cos z}+1\right)\ldots(\gamma).$$

Erhebt man nun diese Gleichung auf die zweite Potenz, so erhält man folgende Relation:

$$b^4-2b+1=a^4\left(1+2\frac{b^2}{c^2}.\frac{\cos x-\cos z}{\cos x+\cos z}+\frac{b^4}{c^4}.\frac{(\cos x-\cos z)^2}{(\cos x+\cos z)^2}\right).$$

Multiplicirt man nun weiter die beiden Gleichungen α und β mit einander, so erhält man:

$$b^4-2b+1=a^4\left[1-\frac{b^2}{c^2}.\left(\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}+\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{b^4}{c^4}.\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}.\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}\right].$$

Man sieht sogleich, dafs diese beiden Gleichungen einander gleich sind, und es folgt also die Relation:

$$2.\frac{\cos x-\cos z}{\cos x+\cos z}+\frac{b^2}{c^2}.\left(\frac{\cos x-\cos z}{\cos x+\cos z}\right)^2=-\left(\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}+\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}\right)$$
$$+\frac{b^2}{c^2}.\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}.$$

In dieser Gleichung ist nur noch $\frac{b^2}{c^2}$ als die unbekannte Gröfse anzusehen, und man ist also durch die Gleichung leicht im Stande, die Gröfse $\frac{b^2}{c^2}$ zu bestimmen.

Setzt man nun in diese Gleichung die Werthe für $\cos z$ $\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}$ und $\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}$ nämlich $-\cos z=\cos x+\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')}$ und $\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}=\frac{1-\cos y}{1+\cos y}$ und $\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}=\frac{1-\cos y'}{1+\cos y'}$, so erhält man nach gehöriger Reduction:

$$b^2:c^2=[2\cos x\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')}+\cos y(1+\cos y')$$
$$+\cos y'(1+\cos y)]:$$
$$[2\cos^2 x+2\cos x\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')}+\cos y$$
$$+\cos y'] \ldots (\delta).$$

Nun bestimme man den Werth des Verhältnisses von $\frac{b+1}{b-1}$ aus den Gleichungen α und β durch Division derselben, so erhält man die Relation:

$$\left(\frac{b+1}{b-1}\right)^2=\frac{1-\frac{b^2}{c^2}\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}}{1+\frac{b^2}{c^2}\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}}$$

Setzt man nun statt $\operatorname{tang}^2\frac{y}{2}$ und $\operatorname{tang}^2\frac{y'}{2}$ ihre Werthe von $\frac{1-\cos y}{1+\cos y}$ und $\frac{1-\cos y'}{1+\cos y'}$, so erhält man weiter, wenn man auch den Werth von $\frac{b^2}{c^2}$ setzt, die folgende Gleichung:

$$(b+1)^2:(b-1)^2=\left[\cos^2 x+2\cos x\cos y'\sqrt{\frac{1+\cos y}{1+\cos y'}}\right.$$
$$\left.+\cos^2 y'\frac{1+\cos y}{1+\cos y'}\right]:\left[\cos^2 x+2\cos x\cos y\sqrt{\frac{1+\cos y'}{1+\cos y}}\right.$$
$$\left.+\cos^2 y\frac{1+\cos y'}{1+\cos y}\right].$$

Man sieht auch sogleich, dafs sich auf beiden Seiten die Quadratwurzel ausziehen läfst. Vollführt man diese Wurzelausziehung, so erhält man:

$$\frac{b+1}{b-1}=\frac{\cos x+\cos y'\sqrt{\frac{1+\cos y}{1+\cos y'}}}{\cos x+\cos y\sqrt{\frac{1+\cos y'}{1+\cos y}}}.$$

Aus dieser Gleichung ist man nun sehr leicht im Stande, den Werth von b zu bestimmen, und man erhält somit denselben durch folgende Relation:

$$b=-\left(\frac{1}{\cos y-\cos y'}\right)[2\cos x\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')} \\ +\cos y(1+\cos y')+\cos y'(1+\cos y)] \quad \ldots (7).$$

Setzt man nun diesen Werth in die Relation Gl. δ, so folgt, wenn man Kürze halber $\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')}=\sqrt{M}$ setzt, folgender Werth für die zweite Diagonale c:

$$c^2=\left(\frac{1}{\cos y-\cos y'}\right)^2[2\cos^2 x+2\cos x\sqrt{M}+\cos y \\ +\cos y'][2\cos x\sqrt{M}+\cos y(1+\cos y') \\ +\cos y'(1+\cos y)] \ldots\ldots\ldots (8).$$

Subtrahirt man nun die Gleichungen α und β, so erhält man folgendes Schema:

$$(b+1)^2=\quad a^2\left(\frac{b^2}{c^2}.\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}-1\right)$$

$$-(b-1)^2=-a^2\left(\frac{b^2}{c^2}.\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}-1\right)$$

$$4b=\quad a^2.\frac{b^2}{c^2}.\left(\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}-\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}\right) \ldots (\varphi).$$

Daraus folgt nun:

$$\frac{a^2}{c^2}=\frac{4}{b}.\frac{1}{\operatorname{tg}^2\frac{y'}{2}-\operatorname{tg}^2\frac{y}{2}}.$$

Setzt man nun auch in diese Gleichung den oben gefundenen Werth von b und für $\operatorname{tang}\frac{y}{2}$ und $\operatorname{tang}\frac{y'}{2}$, so erhält man:

$$\frac{a^2}{c^2}=-\frac{2(1+\cos y)(1+\cos y')}{2\cos x\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')}+\cos y(1+\cos y')+\cos y'(1+\cos y)} \quad (x).$$

Wird nun der unter Gleichung (8) gefundene Werth von c^2 in diese Gleichung gesetzt, so erhält man den Werth von a^2 durch folgende Relation:

$$a^2=-\left(\frac{1}{\cos y-\cos y'}\right)^2 2(1+\cos y)(1+\cos y')[2\cos^2 x$$
$$+2\cos x\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')}+\cos y+\cos y'] \quad (9).$$

Durch die Gleichungen 7, 8 und 9, sowie durch die Relation $d=1$ ist nun auch das Axenverhältniſs eines Hemiorthotipes vollständig bestimmt.

Stellt man die angegebenen vier Relationen zusammen und setzt man in allen $\sqrt{M}=\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')}$ der Kürze halber, so erhält man folgende übersichtliche Zusammenstellung:

$$a^2=-\frac{2(1+\cos y)(1+\cos y')[2\cos^2 x+2\cos x\sqrt{M}+\cos y+\cos y']}{(\cos y-\cos y')^2}$$

$$b^2=\frac{[2\cos x\sqrt{M}+\cos y(1+\cos y')+\cos y'(1+\cos y)]^2}{(\cos y-\cos y')^2}$$

$$c^2=\frac{1}{(\cos y-\cos y')^2}[(2\cos^2 x+2\cos x\sqrt{M}+\cos y$$
$$+\cos y')(2\cos x\sqrt{M}+\cos y(1+\cos y')+\cos y'(1+\cos y)]$$

$$d^2=1.$$

Zieht man aus jedem dieser Ausdrücke die Quadratwurzel aus, so hat man auch das Verhältniſs der Axen vollständig bestimmt.

Die Abweichung der Axe findet, wie schon öfter bemerkt wurde, in der Ebene der Diagonale b statt, und man sagt dann, die Abweichung der Axe finde in der Ebene der gröſsern oder kleinern Diagonale statt, je nachdem b gröſser oder kleiner als die zweite Diagonale durch die Rechnung erhalten wird.

Der Abweichungswinkel ist MAP, die Tangente desselben ist offenbar $=\frac{1}{a}$, somit ist $\tang^2 \alpha=\frac{1}{a^2}$. Setzt man obiges a^2 in diese Formel, so folgt:

$$\text{tg}^2\alpha = -\frac{(\cos y - \cos y')^2}{2(1+\cos y)(1+\cos y')(2\cos^2 x + 2\cos x\sqrt{M} + \cos y + \cos y')} \quad (10).$$

Es ist schon oben bemerkt worden, dafs Naumann das Hemiorthotip durch Angabe des Verhältnisses

$$AA' : BB' : CC' = a_1 : b_1 : c_1 = 1 : m : n$$

und des Abweichungswinkels $\alpha' = AMP$ bestimmt.

Es bedarf somit der Bestimmung von $AA_1 = a_1$, da $b_1 = b$ und $c_1 = c$ ist, so wie auch $\text{tg}\,\alpha_1 = \text{tg}\,\alpha = a$ ist. Es folgt aber aus Fig. 8 Taf. IV $AM^2 = AP^2 + PM^2$, d. i. $a^2{}_1 = a^2 + 1$. Somit ist:

$$a^2{}_1 = -\frac{1}{(\cos y - \cos y')^2}[2(1+\cos y)(1+\cos y')(2\cos^2 x + 2\cos x\sqrt{M} + \cos y + \cos y') - (\cos y - \cos y')^2].$$

Naumann nimmt nun a_1 als Einheit an und es ist also $m = \frac{b_1}{a_1}$ und $n = \frac{c_1}{a_1}$. Es ergiebt sich somit das Axenverhältnifs eines Hemiorthotips bei den Naumann'schen Annahmen wie folgt:

$$a_1{}^2 = 1.$$

$$b_1{}^2 = -\frac{1}{N}[2\cos x\sqrt{M} + \cos y(1+\cos y') + \cos y'(1 \cos y)]^2$$

$$c_1{}^2 = -\frac{1}{N}\{[2\cos x\sqrt{M} + \cos y(1+\cos y') + \cos y'(1+\cos y)]\,(2\cos^2 x + 2\cos x\sqrt{M} + \cos y + \cos y')\}$$

wo $N = 2(1+\cos y)(1+\cos y')[2\cos^2 x + 2\cos x\sqrt{M} + \cos y + \cos y'] - (\cos y - \cos y')^2$

und der Abweichungswinkel AMP ergiebt sich aus der folgenden Relation

$$-\text{tang}^2\alpha_1 = \frac{1}{(\cos y - \cos y')^2}\{2(1+\cos y)(1+\cos y')[2\cos^2 x + 2\cos x\sqrt{M} + \cos y + \cos y']\}$$

Diefs sind die Axenverhältnisse des Hemiorthotips bei Berücksichtigung der bekanntesten Annahmen nach Mohs und Naumann.

Ist statt z ein anderer Kantenwinkel unbekannt, so kann nach der Relation No. 5 leicht der unbekannte Win-

kel berechnet und so diese Formeln abermals angewendet werden.

III.

Diese Abtheilung soll sich damit beschäftigen, aus den entwickelten Gleichungen die Folgerungen zu ziehen und sie auf einfachere Gestalten beziehen.

Alle diese Formeln werden bedeutend vereinfacht, wenn man statt einem Hemiorthotip ein Orthotip zu Grunde legt, denn das Orthotip kann als ein specieller Fall des Hemiorthotipes angesehen werden, in welchen die Abweichung nach Mohs $=0$, nach Naumann aber $=90°$ ist, oder was dasselbe ist $y=y'$ und $\alpha_1=90°$.

Will man deshalb die ebengefundenen Relationen auf das Orthotip anwenden, so braucht man nur in dieselben die gemachten Bedingungen $\alpha_1=90°$ oder $y=y'$ zu setzen.

Man mufs zu dieser Substitution die Naumann'schen Annahmen benutzen, da für $y=y'$ die Mohs'schen sich verwandeln in $a:b:c:d=\infty:\infty:\infty:1$.

Die in der ersten Abtheilung gefundenen Formeln lassen sich auf das Orthotip anwenden, indem man $\alpha=90°$ oder $d=0$ setzt, man erhält also folgende Relationen:

$$\cos y=\frac{a^2b^2-a^2c^2-c^2b^2}{a^2b^2+a^2c^2+c^2b^2}$$

$$\cos y'=\frac{a^2b^2-a^2c^2-c^2b^2}{a^2b^2+a^2c^2+c^2b^2}=\cos y$$

$$\cos x=\frac{a^2c^2-a^2b^2-c^2b^2}{a^2b^2+a^2c^2+c^2b^2}$$

$$\cos z=\frac{c^2b^2-a^2c^2-a^2b^2}{c^2b^2+a^2c^2+c^2b^2}.$$

Ebenso folgt aus Gleichung 5 für das Orthotip

$$-\cos z=\cos x+\cos y+1$$

und hieraus folgen

$$-\cos x=\cos z+\cos y+1$$

$$-\cos y=\cos x+\cos z+1.$$

Die unter No. 6 angegebenen Formeln reduciren sich auf folgende Gleichungen:

$$\cos BAB' = \frac{a^2 - b^2}{a^2 + b^2}$$

$$\cos CAC' = \frac{a^2 - c^2}{a^2 + c^2}$$

$$\cos CBC' = \frac{b^2 - c^2}{b^2 + c^2}$$

$$\operatorname{tang} ABP = \operatorname{tang} B'AP = \frac{b}{a}.$$

$$\operatorname{tang} MAP = 0. \quad \operatorname{tang} AMP = \infty.$$

Um die Axenverhältnisse eines Orthotipes abzuleiten, mufs man wie schon bemerkt, die Naumann'schen Verhältnifszahlen anwenden, oder von den Mohs'schen nur das Verhältnifs $a:b:c$ nehmen, wo dann der gemeinschaftliche Divisor $(\cos y - \cos y') = 0$ wegfällt.

Setzt man nun entweder in das eine oder in das andere Verhältnifs $y = y'$, so erhält man:

$$a^2 : b^2 : c^2 = 1 : -\frac{\cos y + \cos x}{1 + \cos y} : -\frac{\cos x + \cos y}{1 + \cos x},$$

oder das Verhältnifs selbst:

$$a:b:c = 1 : \sqrt{-\frac{\cos y + \cos x}{1 + \cos y}} : \sqrt{-\frac{\cos x + \cos y}{1 + \cos x}}.$$

Setzt man nun in diefs Verhältnifs statt $\cos x$ seinen Werth $= -\cos z - \cos y - 1$, so erhält man ein zweites Axenverhältnifs für das Orthotip, nämlich:

$$a:b:c = 1 : \sqrt{\frac{1 + \cos z}{1 + \cos y}} : \sqrt{-\frac{1 + \cos z}{\cos y + \cos z}},$$

und nachdem man alle drei Winkel eines Orthotipes in die Gleichung eingeführt hat, erhält man:

$$a:b:c = \sqrt{(1 + \cos y)(1 + \cos x)} : \sqrt{(1 + \cos x)(1 + \cos z)} : \sqrt{(1 + \cos y)(1 + \cos z)}.$$

Die gleichkantige vierseitige Pyramide ist selbst wieder ein specieller Fall des Orthotipes, also auch des Hemiorthotipes, denn wird $x = y = y'$, so geht das Hemiorthotip in eine gleichkantige vierseitige Pyramide über.

Setzt man deshalb in die Formeln die eben gemachte Bedingung $x = y = y'$, so erhält man:

$$a:b:c = 1:\sqrt{-\frac{2\cos y}{1+\cos y}}:\sqrt{-\frac{2\cos y}{1+\cos y}},$$

und auch:

$$a:b:c = 1:\sqrt{\frac{1+\cos z}{1+\cos y}}:\sqrt{-\frac{1+\cos z}{\cos y+\cos z}}.$$

Man sieht auch aus diesen Formeln, dafs $b = c$ ist.

Bei der Quadratpyramide nimmt man aber nicht die Hauptaxe a, sondern die Seite der Basis als Einheit an. Es ist somit $b = \sqrt{\frac{1}{2}}$, und deshalb erhält man:

$$a = \sqrt{-\frac{1+\cos y}{\cos y}},$$

und auch:

$$a = \sqrt{\frac{1-\cos z}{1+\cos z}}.$$

Für die Cosinusse der Kantenwinkel erhält man aus den Gleichungen der ersten Abtheilung:

$$\cos y = -\frac{c^2}{2a^2+c^2} = -\frac{1}{4a^2+1}$$

$$\cos z = \frac{c^2-2a^2}{c^2+2a^2} = +\frac{1-4a^2}{1+4a^2}.$$

Diese Formeln sind bereits alle schon auf directem Wege abgeleitet worden.

Wird $x = y = y' = z$, so geht das Hemiorthotip in das Octaëder über und es wird somit:

$$\cos x = -\tfrac{1}{3},\ x = 109^\circ\ 28'\ 16'',$$

da $a = b = c$ und $d = 0$ ist.

Schlufs.

Zum Schlusse sollen die hier entwickelten Formeln noch auf ein practisches Beispiel angewandt werden.

Für den Euklas findet man, wenn man die Kantenwinkel der Grundgestalt mifst, folgende Werthe:

$y = 156^\circ\ 13'\ 38''$, $x' = 91^\circ\ 16'\ 41''$, $y' = 151^\circ\ 42'\ 38''$.

$x = 91^\circ\ 16'\ 41''$, $z = 94^\circ\ 20'\ 38''$.

Es ist nun:

$\cos y = -0{,}915239$; $\quad 1 + \cos y = 0{,}084762$

$\cos y' = -0{,}880674$ $\quad 1 + \cos y' = 0{,}119326$

$\cos x = -0{,}022351.$

Es folgt somit:

$$2\cos x\sqrt{(1+\cos y)(1+\cos y')} = 2\cos x\sqrt{M} = 2\cos x\sqrt{0{,}014114.}$$
$$= -0{,}004724.$$
$$2\cos^2 x = 0{,}000500.$$
$$\cos y\,(1+\cos y') = -0{,}093293$$
$$\cos y'(1+\cos y) = -0{,}074594$$
$$\cos y - \cos y' = -0{,}034564.$$

Durch Substitution aller dieser Werthe erhält man dann leicht:

$$b = \frac{0{,}004724 + 0{,}093293 + 0{,}074594}{0{,}034564}.$$

Somit ist:

$$b = 5{,}27021.$$

Ebenso ergiebt sich auch leicht:

$$a = \frac{1}{0{,}034564}\sqrt{-2{,}0010114.\left\{\begin{matrix}0{,}000500 - 0{,}004724 \\ -0{,}915239 \\ -0{,}880672\end{matrix}\right\}}.$$
$$= \frac{1}{0{,}034564}\sqrt{0{,}03391.}$$

Also ist auch:

$$a = 5{,}36240.$$

Endlich erhält man noch:

$$c = \frac{1}{0{,}034564}\sqrt{1{,}700136 \times 0{,}182610}$$

Also ist:

$$c = 16{,}17052.$$

Der Abweichungswinkel ist:

$$\log\tan g\,\alpha = \log\frac{1}{a} = -\log 5{,}36240.$$
$$= -0{,}7293592.$$
$$\log\tan g\,\alpha = -0{,}7293592 + 10 = 9{,}27066408.$$

Also:

$$\alpha = 10^\circ\ 33'\ 49''.$$

Somit sind die Axenverhältnisse der Grundgestalt des Euklases folgende:

$$a:b:c:d = 5{,}36240:5{,}27021:16{,}17025:1.$$

Abweichung der Axe in der Ebene der kleineren Diagonale:

$$= 10^\circ\ 33'\ 49''.$$

Berechnet man nun die Axenverhältnisse nach Naumann, so erhält man:

$$a_1:b_1:c_1 = 1:0{,}98281:3{,}01530.$$

Abweichung in der Ebene der kleineren Diagonale:

$$= 79^\circ\ 26'\ 11''.$$

III. *Fortgesetzte Untersuchungen über die chemisch-mineralogische Beschaffenheit einiger Mineralkörper aus der Dolomitformation des Binnenthals im Wallis, von W. Sartorius v. Waltershausen mit Beiträgen von E. Uhrlaub und H. B. Nason.*

Im XCIV. Bande dieser Annalen habe ich bereits mehrere neue Mineralkörper näher untersucht, welche in dem weifsen zuckerartigen Dolomit des Binnenthals von mir aufgefunden worden sind. Da sich gegen meine ebenangeführte Arbeit von mehreren Seiten Widerspruch erhoben hat, so werden fortgesetzte Beobachtungen gewifs am Geeignetsten seyn, im Laufe der Zeit das Wahre vom Falschen zu unterscheiden. Zunächst habe ich einige Bemerkungen des Hrn. Heufser aus Zürich zu berichtigen, welche sich in dem eben angegebenen Bande dieser Annalen befinden. Derselbe bemerkt nämlich, dafs er in den Mittheilungen

der Züricher naturforschenden Gesellschaft darauf aufmerksam gemacht habe, dafs im Dolomit des Binnenthals ein graues Schwefelmetall vorkomme, welches von dem im isometrischen Systeme krystallisirenden Dufrenoysit des Hrn. Damour verschieden sey und welches entweder dem 2 und 2gliedrigen oder 2 und 1gliedrigen Systeme angehöre. Hr. Heufser fährt darauf fort, dafs von mir das eine dieser Mineralien mit dem Namen Arsenomelan belegt sey, während er nicht einsehe, weshalb ich dem isometrischen Minerale den Namen Dufrenoysit entzogen hätte, auch sey bereits für das 2 und 2gliedrige der Name Binnit in der Schweiz eingeführt. Wenn Hr. Heufser meine Abhandlung mit etwas mehr Aufmerksamkeit gelesen hätte, würde er diesen Irrthum vermieden haben. Ich habe nämlich für das isometrische Mineral den Namen Dufrenoysit unverkürzt beibehalten und glaubte dadurch den Wünschen und Ansichten des Hrn. Damour zu entsprechen. Aus einem Briefe, welchen ich vor einiger Zeit von jenem ausgezeichneten französischen Chemiker erhalten hatte, sah ich indefs, dafs er den Namen Dufrenoysit auf das Mineral von der Zusammensetzung $\overset{\prime}{Pb}^2\overset{\prime\prime\prime}{As}$ bezogen haben will, welches von mir mit dem Namen Scleroklas bezeichnet wird, und für welches Hr. Heufser den Namen Binnit beansprucht.

Ohne irgend einen Werth auf eine neue Benennung zu legen, glaube ich doch, dafs es dem Herkommen wie der Billigkeit entspricht, dafs derjenige Mineraloge neue Benennungen einzuführen habe, der neue Mineralkörper zuerst chemisch und krystallographisch untersucht, beschrieben und veröffentlicht hat. Hrn. Heufser's krystallographische Arbeit ist aber ein Jahr nach der meinigen erschienen und seine chemischen Untersuchungen lassen noch immer auf sich warten.

Nach der Veröffentlichung meiner obengenannten Abhandlung habe ich die Mineralkörper des Binnenthals nicht aus dem Auge verloren, und ich war bemüht theils neue

chemische, theils neue krystallographische Thatsachen zu gewinnen.

Für den Dufrenoysit ist wohl zunächst noch bemerkenswerth, dafs er nicht in hemiëdrischer, sondern nur in holoëdrischer Ausbildung erscheint und daher mit Fahlerzen, Tennantit u. s. w. nicht verwechselt werden kann. Ich beobachtete früher nur die Flächen vom Granatdodecaëder und Ikositetraëder. Später fand Hr. Heufser auch noch die Würfelflächen, ein flächeres Ikositetraëder und ein Triakisoctaëder. Die letztere Form habe ich nie zu beobachten Gelegenheit gehabt, dagegen habe ich kürzlich an einem kleinen sehr glänzenden Krystall die Combination **110, 121, 321** aufgefunden.

Bei der aufserordentlichen Seltenheit des Dufrenoysit hat es mir bisjetzt noch nicht gelingen wollen das nöthige Material für eine zweite quantitative Analyse zu erhalten; indefs glaube ich, dafs die früher mitgetheilte mit grofser Sorgfalt, wenn auch mit einer kleinen Quantität ausgeführte Analyse, Zutrauen verdient.

Die von mir für dieses Mineral aufgestellte stöchiometrische Formel

$$\overset{\prime}{\mathrm{R}}\overset{\prime\prime}{\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{s}} + \overset{\prime}{\mathrm{R}} \text{ oder } \overset{\prime}{\mathrm{Cu}}\overset{\prime\prime}{\ddot{\mathrm{A}}\mathrm{s}} + \overset{\prime}{\mathrm{Cu}},$$

welche sehr einfach ist und der Analyse gut Genüge leistet, erklärt Hr. Prof. Kopp, ohne weitere Gründe anzugeben, für sehr unwahrscheinlich. Er würde mich zum besonderen Danke verpflichten, wenn er uns für dieses Mineral eine Formel berechnete, welche mehr als die mitgetheilte zu leisten vermöchte.

Auf meinen Wunsch haben kürzlich Hr. Uhrlaub in München und Hr. Nason im göttinger Laboratorium mehrere quantitative Analysen der Binnerthaler Grauerze vorgenommen.

Dieselben ergaben folgendes Resultat:

	I. Nason.	II. Nason.	III. Uhrlaub.	IV. Uhrlaub.
Schwefel	23,540	23,820	24,659	24,046
Arsen	25,140	23,810	23,324	23,948
Blei	51,480	51,650	51,183	51,397
Silber	0,170	0,120	0,025	0,024
Eisen	0,080			
	100,410	99,400	99,191	99,415

Die auf 100 reducirten Analysen sind:

	I.	II.	III.	IV.
Schwefel	23,443	23,964	24,860	24,187
Arsen	25,038	23,953	23,514	24,200
Blei	51,271	51,962	51,601	51,699
Silber	0,169	0,121	0,025	0,024
Eisen	0,079			
	100,000	100,000	100,000	100,000

Das specifische Gewicht von III und IV ergab sich:

III	5,074	Farbe dunkel bleigraue	19°,25 C.
IV	5,459	Hell Bleigrau	19°,25 C.

Es handelt sich nun zunächst darum, aus diesen Analysen eine stöchiometrische Formel abzuleiten, welche dieselben darzustellen vermag, und es ist daher erforderlich, sie einer exacten Prüfung zu unterwerfen.

Die hier zu Grunde gelegten Atomgewichte sind:

Schwefel	s	200,75
Arsen	a	468,74
Blei	p	1294,65
Silber	p'	1349,66
Eisen	p''	350,52

Die zur Analyse 1 berechneten Atomenzahlen sind:

Schwefel	23,443	0,116780	$= A$
Arsen	25,038	0,053415	$= B$
Blei	51,271	0,039605	
Silber	0,169	0,000125	0,039957 $= C$
Eisen	0,079	0,000227	
	100,000.		

In welchem einfachen Verhältnifs stehen nun diese Zahlen *A*, *B*, *C* zu einander?

Aus den Zahlen 4 : 5 : 12 ist keine Formel abzuleiten, welche Multipla von $\overset{\prime}{Pb}$ und $\overset{\prime\prime\prime}{As}$ enthielt; greifen wir höhere Zahlen, so würde das Verhältnifs 8 : 10 : 13 eine gewisse Annäherung geben. Die daraus dargestellte Formel wäre:

$$5\overset{\prime\prime\prime}{As} + \overset{\prime}{Pb}{}^{8}.$$

Mit derselben findet man zwischen Rechnung und Beobachtung folgende Uebereinstimmung:

	Beobachtet.	Berechnet.	Beobacht. — Berechn.
Schwefel	23,443	23,534	— 0,091
Arsen	25,038	23,892	+ 1,146
Blei	51,271	52,321	— 1,050
Silber	0,169	0,171	— 0,002
Eisen	0,079	0,081	— 0,002
	100,000	100,000.	

Dafs man viele andere Formeln für diese Analyse aufstellen kann, wenn man zu noch gröfseren Zahlen die Zuflucht nimmt, ist nicht in Abrede zu stellen; dafs damit aber weder unsern chemischen noch mineralogen Ansichten und Bedürfnissen entsprochen wird, liegt auf der Hand. Aufserdem würde man für eine jede Analyse dieser Grauerze eine eigene Formel mit sehr grofsen Factoren erhalten, um den gefundenen Beobachtungen Genüge zu leisten.

Sehr viel einfacher und in viel höherem Grade mit den Beobachtungen übereinstimmend ist die Hypothese, dafs diese Grauerze aus zwei Schwefelmetallen, nämlich aus:

$$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As} \text{ und } \overset{\prime}{Pb}{}^{2}\overset{\prime\prime\prime}{As}$$

in gewissen Verhältnissen gemischt seyen.

Mit dieser Ansicht wird alles erreicht, was man billiger Weise nur von chemischen Mineralanalysen erwarten kann.

1) Der mittlere Fehler wird kleiner als er durch irgend eine andere Theorie darzustellen ist.

2) Die stöchiometrischen Formeln haben die gröfst möglichste Einfachheit.

3) Es genügt diese Hypothese für alle Analysen, und man hat nicht nothwendig, die eine nach der einen, die andere nach einer andern Formel zu berechnen.

Obgleich die Art der Berechnung einer solchen Analyse nach dem eben angegebenen Princip sehr einfach ist, so mag es erlaubt seyn, hier noch ein Beispiel im Detail auszuführen, um andern Chemikern und Mineralogen, die in ähnlicher Weise verfahren wollen, die Arbeit etwas zu erleichtern.

Für die Analyse I von Hrn. Nason stellen wir folgende 5 Gleichungen auf:

$$\begin{aligned} 4sx + 5sy &= 23{,}443 \\ 2ax + 2ay &= 25{,}038 \\ \lambda px + 2\lambda py &= 51{,}271 \\ \mu p'x + 2\mu p'y &= 0{,}169 \\ \nu p''x + 2\nu p''y &= 0{,}079. \end{aligned}$$

Es sind die Constanten $\lambda + \mu + \nu = 1$, $\lambda = 0{,}99118$, $\mu = 0{,}00313$, $\nu = 0{,}00569$.

Aus diesen Gleichungen bestimmt man zuerst durch Elimination Näherungswerthe von x und y, nämlich:

$$\begin{aligned} x &= 0{,}0134580 \\ y &= 0{,}0132495. \end{aligned}$$

Mit denselben ergiebt sich zwischen Beobachtung und Berechnung folgende Uebereinstimmung:

	Beobachtung.	Berechnet mit den genäherten Elementen.	Differenz.
Schwefel	23,443	24,106	— 0,663
Arsen	25,038	25,038	0,000
Blei	51,271	51,271	0,000
Silber	0,169	0,169	0,000
Eisen	0,079	0,079	0,000

Die wahrscheinlichsten Werthe der beiden Elemente ergeben sich durch Behandlung jener 5 Gleichungen nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Zunächst erhält man folgende 5 Fehlergleichungen:

$$8{,}03\ dx + 10{,}0375\,dy = -0{,}00663$$
$$9{,}375\,dx + 9{,}3750\,dy = 0$$
$$12{,}831\,dx + 25{,}6620\,dy = 0$$
$$0{,}042\,dx + 0{,}0848\,dy = 0$$
$$0{,}020\,dx + 0{,}0399\,dy = 0.$$

Hieraus folgen die beiden Normalgleichungen:

$$317{,}01\,dx + 497{,}82\,dy = -0{,}05324$$
$$497{,}82\,dx + 847{,}26\,dy = -0{,}06656.$$

Aus denselben ergeben sich:

$$dx = -0{,}00057616$$
$$dy = +0{,}00025995.$$

Die verbesserten Elemente sind alsdann:

$$x' = 0{,}012882$$
$$y' = 0{,}013509.$$

Berechnet man mit denselben die beiden Theile der Analyse, so ergiebt sich folgende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung:

I.

Berechnet mit x' u. y'.

	$\dot{P}b\,\overset{'''}{A}s$	$\dot{P}b^2\,\overset{'''}{A}s$	Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	10,345 +	13,530 =	23,875	23,443	— 0,432
Arsen	12,077 +	12,666 =	24,743	25,038	+ 0,295
Blei	16,530 +	34,671 =	51,201	51,271	+ 0,070
Silber	0,055 +	0,114 =	0,169	0,169	+ 0,000
Eisen	0,026 +	0,053 =	0,079	0,078	+ 0,000
	39,147 +	60,902 =	100,049	100,000.	

Der erste Theil dieser Analyse entspricht so genau als es Rechnungen mit 5 stelligen Logarithmen erlauben der Zusammensetzung $\dot{P}b\,\overset{'''}{A}s$; der zweite der Formel $\dot{P}b^2\,\overset{'''}{A}s$. Werden diese beiden Schwefelsalze, im Verhältnifs von 39,147:60,902 gemischt, so wird daraus die beobachtete Analyse sehr genau dargestellt.

In derselben Weise sind die drei folgenden Analysen der Binnenthaler Grauerze berechnet, welche mit den früher mitgetheilten von Uhrlaub ausgeführten, in meiner

ersten Abhandlung (Pogg. Annalen Bd. XCIV), folgende Uebersicht geben:

II.

$x=0,025221$ $y=0,005429$

	$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As}$		$\overset{\prime}{Pb}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{As}$		Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	20,253	+	5,449	=	25,702	25,936	+ 0,234
Arsen	23,645	+	5,090	=	28,735	28,585	— 0,150
Blei	31,250	+	13,454	=	44,704	44,605	— 0,099
Silber	0,315	+	0,134	=	0,449	0,449	— 0,000
Eisen	0,298	+	0,128	=	0,425	0,425	— 0,001
	75,761	+	24,255	=	100,016	100,000	

III.

$a=0,01818$ $y=0,00987$

	$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As}$		$\overset{\prime}{Pb}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{As}$		Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	14,599	+	9,907	=	24,506	24,926	+ 0,420
Arsen	17,044	+	9,253	=	26,297	26,921	— 0,276
Blei	23,100	+	25,081	=	48,181	48,105	— 0,076
Silber	0,455	+	0,494	=	0,949	0,948	— 0,001
	55,198	+	44,735	=	99,933	100,000.	

IV.

$x=0,01677$ $y=0,01086$

	$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As}$		Pb^2As		Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	13,466	+	10,876	=	24,342	23,785	— 0,558
Arsen	15,722	+	10,181	=	25,903	26,275	+ 0,375
Blei	21,449	+	27,781	=	49,230	49,316	+ 0,086
Silber	0,272	+	0,352	=	0,624	0,624	+ 0,000
	50,909	+	49,190	=	100,099	100,000.	

V.

Analyse 2 von Nason, dunkles Grauerz.

$x=0,011347$ $y=0,0144818$

	$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As}$		Pb^2As		Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	9,073	+	14,875	=	23,948	23,964	+ 0,016
Arsen	10,598	+	13,577	=	24,175	23,953	— 0,222
Blei	14,603	+	37,412	=	52,015	51,962	— 0,053
Silber	0,034	+	0,086	=	0,120	0,121	— 0,001
	34,308	+	65,950	=	100,258	100,000.	

VI.

1. Analyse von Uhrlaub.

$x = 0,0118066$ $y = 0,01410865$

	$\overset{'}{Pb}\overset{'''}{As}$		$\overset{'}{Pb}^2\overset{'''}{As}$		Berechnet.	Beobachtet.	Fehler.
Schwefel	9,481	+	14,162	=	23,643	24,860	+ 1,217
Arsen	11,069	+	13,227	=	24,296	23,514	— 0,782
Blei	15,277	+	36,513	=	51,790	51,601	— 0,189
Silber	0,008	+	0,018	=	0,026	0,025	— 0,001
	35,835	+	63,920	=	99,755	100,00.	

VII.

2. Analyse von Uhrlaub.

$x = 0,12303$ $y = 0,013853$

	$\overset{'}{Pb}\overset{'''}{As}$		$\overset{'}{Pb}^2\overset{'''}{As}$				Fehler.
Schwefel	9,881	=	13,905	=	23,786	21,187	+ 0,401
Arsen	11,535	+	12,987	=	24,522	24,200	— 0,322
Blei	15,923	+	35,849	=	51,772	51,699	— 0,073
Silber	0,008	+	0,018	=	0,026	0,024	— 0,002
	37,347	+	62,759	=	100,106	100,000.	

Aus diesen 7 Analysen berechnet man den mittleren Fehler:

Für Schwefel $\pm$ 0,628
» Arsen $\pm$ 0,425
» Blei $\pm$ 0,109
» Silber $\pm$ 0,001.

Der mittlere Fehler aus allen Beobachtungen zusammen ist:

$$\varepsilon = \pm 0,370.$$

Dieses Endresultat unserer Untersuchungen ist daher jedenfalls als ein sehr befriedigendes zu betrachten, da der mittlere Fehler die Gränzen durchaus nicht überschreitet, zwischen denen die Fehler bei den meisten chemischen Analysen hin und her zu schwanken pflegen.

Es ist noch zu bemerken, dafs wahrscheinlich in der ersten Analyse von Uhrlaub bei der Arsenbestimmung 23,514 ein kleiner Verlust stattgefunden hat, was auch aus der Summe der vier Bestandtheile, welche 99,191 beträgt, wahrscheinlich wird. Wollte man das Arsen = 100 weni-

ger der Summe der drei anderen Bestandtheile setzen, so würde unserer Theorie fast vollständig Genüge geleistet. Ich hielt es indefs für richtig, die Beobachtungen unberührt zu lassen, und sie ohne alle Veränderung der Prüfung durch den Calcül zu übergeben.

Dem erhaltenen Schlufsresultate zu Folge kann es nicht bezweifelt werden, dafs die Grauerze des Binnenthals in der Regel als eine Verbindung von zwei Schwefelmetallen $\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As}$ und $\overset{\prime}{Pb}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{As}$ zu betrachten sind.

Für das erstere Mineral, welches dem Zinkenit analog ist, habe ich den Namen Arsenomelan eingeführt. Es ist zwar bis jetzt noch nicht vollkommen rein und frei von $\overset{\prime}{Pb}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{As}$ gefunden, indefs zeigt die Analyse II, nahezu seine Zusammensetzung.

Das zweite Schwefelsalz, Scleroklas genannt, ist sowohl von Damour als von uns rein beobachtet, kommt indefs auch verhältnifsmäfsig viel seltener vor als die Mischungen beider Mineralkörper, welche jetzt in folgenden Verhältnissen beobachtet worden sind:

Arsenomelan.	Scleroklas.
$\overset{\prime}{Pb}\overset{\prime\prime\prime}{As}$	$\overset{\prime}{Pb}{}^2\overset{\prime\prime\prime}{As}$
76	24
55	45
51	49
39	61
37	63
36	64
34	66
0	100

Dafs alle hier noch fehlenden Zwischenstufen durch fortgesetzte Beobachtungen demnächst werden ausgefüllt werden, ist kaum zu bezweifeln.

Zu mehreren der mitgetheilten Analysen sind Krystallstücke, zu andern nur derbes Mineral benutzt worden; sämmtliche von uns untersuchte Grauerze zeigten, so weit

dieses noch mit starken Lupen zu sehen war, ein vollkommen homogenes Ansehen.

Ueber die eben mitgetheilte Art der Berechnung dieser Mineralanalysen bemerkt Hr. Prof. Kopp (Jahresber. 1855 S. 914), dafs ich dabei, wenn nöthig hypothetische Bestandtheile einführe, vermittelst welcher Annahme allerdings jede Analyse sich mit einer Rechnung in Einklang bringen lassen dürfte.

Ich habe hierauf nur zu erwiedern, dafs Hr. Prof. Kopp die von mir aufgestellte Theorie nicht richtig auffafst. Es ist bei meiner Berechnungsweise vom Hinzuthun hypothetischer Bestandtheile keine Rede, denn die Analysen bleiben in der gröfsten Strenge durchaus unverändert. Es handelt sich lediglich nur darum, innerhalb einer gegebenen Analyse die beobachteten Bestandtheile in einer von der gewöhnlichen Manier etwas abweichenden Art nach den Gesetzen der Stöchiometrie zu combiniren, wodurch eine durchaus befriedigende Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung erzielt wird.

Will man die von mir aufgestellte Hypothese verwerfen, so mufs man mir entweder zeigen, wie in der üblichen Weise die Analysen zu berechnen jenen oben angeführten Beobachtungen Genüge geleistet wird, oder man mag für meine Hypothesen eine bessere substituiren, welche mehr als die meinige leistet.

Beide Hypothesen sind dann gegen einander nicht durch Redensarten und Worte, sondern nach dem Princip der Summe der kleinsten Fehlerquadrate abzuwägen und auf eine unpartheiische Weise zu vergleichen.

Wer dieses Princip nicht anerkennt, befindet sich im Vergleich zu mir auf einem so durchaus verschiedenen Standpunkte, dafs ich auf eine jede Verständigung von vorn herein verzichten mufs.

In meiner früher in diesen Annalen mitgetheilten Abhandlung über die Mineralien im Dolomit des Binnenthals habe ich auch eines neuen Mineralkörpers, des Hyalophans, gedacht. Derselbe besitzt die Krystallform des Adular, ist

aber von demselben durch seine chemische Zusammensetzung durchaus verschieden.

Zu der früher mitgetheilten Analyse wurde ein vortrefflich ausgebildeter, etwa $\frac{1}{2}$ Zoll langer und fast ebenso breiter Krystall benutzt. Er wurde vorsichtig zerschlagen und nur wasserhelle Spaltungsstücke sind sowohl zur specifischen Gewichtsbestimmung wie zu den beiden Analysen verwendet worden.

Die mit groſser Sorgfalt von Hrn. Uhrlaub ausgeführte Untersuchung dieses Minerals zeigte eine vom Adular durchaus verschiedene Zusammensetzung; namentlich machen Baryt- und Schwefelsäure einen nicht unwesentlichen Bestandtheil der Verbindung aus. Die von mir aufgestellte stöchiometrische Formel betrachte ich als eine provisorische; fortgesetzte Untersuchungen werden uns allein nur dem Ziele näher führen. Wasserhelle Krystalle des Hyalophans, die nicht häufig sind, habe ich auf meiner letzten Reise durch die Walliser-Alpen im Binnenthal nicht bekommen können; indeſs erhielt ich ein Exemplar von drei verwachsenen ziemlich groſsen Hyalophan-Krystallen, von trüber fast milchweiſser Färbung.

Sie wurden auf meinen Wunsch von Hrn. Uhrlaub quantitativ analysirt, zeigten aber von jener früher mitgetheilten Analyse eine durchaus verschiedene Zusammensetzung.

Indeſs geht aus beiden Doppelanalysen, die Paarweise unter sich gut übereinstimmen zur Genüge hervor, daſs man es nicht mit gewöhnlichem Adular zu thun hat.

Bei der ersten Analyse wurde das Mineral mit kohlensauren Alkalien, bei der zweiten mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen.

Es ergab sich folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	Mittel.	Reduction.
Kieselsäure	45,653		45,653	45,444
Schwefelsäure	4,117		4,117	4,098
Thonerde	19,415	18,868	19,141	19,054
Baryt	12,050	21,607	21,328	21,230
Kalk	0,774	0,663	0,768	0,764
Magnesia	0,701	0,767	0,734	0,732
Natron		0,488	0,488	0,486
Kali		8,230	8,230	8,192
Wasser	0,540		0,540	
			100,999	100,000.

Wenn sich demnächst die definitive Zusammensetzung des Hyalophan in Folge fortgesetzter Analysen herausgestellt haben wird, werden auch die Gründe besser einleuchten, warum Schwankungen von solcher Gröfse zwischen den einzelnen Beobachtungen vorkommen. So viel ist indefs jetzt schon zu sehen, dafs der Hyalophan nicht durch Adular, dem Schwerspath beigemischt ist, entstehen kann, da der Thonerde-Gehalt viel zu grofs ausfallen würde; auch ist zu der früher veröffentlichten Analyse ein wasserheller Krystall benutzt, zu der eben mitgetheilten zwar ein trüber Krystall, in dem aber durchaus keine Spur von Schwerspath eingewachsen war.

Dafs Hr. Heufser keine Schwefelsäure im Hyalophan gefunden hat, ist auffallend; alle von uns analysirte Hyalophane, bei mindestens 7 Untersuchungen, enthielten dieselbe und sie wurde eben durch Löthrohr-Versuche zuerst nachgewiesen.

Nicht zu übersehen ist es, dafs der klarste wasserhelle Hyalophan ein specifisches Gewicht besitzt, welches mit dem des Adular ganz unverträglich ist, da es das aller Feldspathe, sogar das des Anorthits überschreitet.

Das spec. Gewicht des Adular ist $=2,576$
Das spec. Gewicht des wasserhellen Hyalophans $a=2,805$
des trüben Hyalophans b $=2,901$.

Es ist unser Wunsch durch fortgesetzte Untersuchungen der Wahrheit auf die Spur zu kommen, möchten sich

namentlich die mineralogischen Chemiker der Schweiz, die am ersten Gelegenheit haben, gutes Material der Binnenthaler Mineralien zu erhalten, an diesen Arbeiten betheiligen.

IV. *Rohrzucker im Wespenhonig;* *von H. Karsten.*

Die *Polybia apicipennis Saussure*, eine unter den Wendekreisen in Amerika sehr verbreitete Wespe, hängt ihre aus Pflanzenstoffen erbauten Waben in dem Wipfel der Bäume auf. Die Zellen dieser Waben, in denen die Larven sich befinden, sind mit Honig erfüllt, dem Honige der Bienen an Geschmack ähnlich und unschädlich, welchen diese Thiere in ihrem Honigmagen, den sie mit dem Nectar der Blumen füllten, in die Zellen zusammentragen und zur Ernährung der Brut aufspeichern. In diesem Honig finden sich grofse Krystalle von Zucker, die durch ihre Augit-Form wie durch ihr Verhalten gegen Kupferoxydsalze, nachdem sie von dem anhängenden Fruchtzucker gereinigt worden, sich als Rohrzucker zu erkennen geben.

In dem Honig der *Apis mellifera* ist wie bekannt nie Rohrzucker vorhanden; interessant wäre es daher, den Honig anderer Wespen darauf zu untersuchen, um zu erfahren, ob diese Beständigkeit des Blumennectars mit den generisch verschiedenen Organisationsverhältnissen der Sammlerinnen zusammenhänge, oder ob sie in der Pflanzenspecies von der die Polybia den Nectar nimmt, begründet sey.

V. *Ueber die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Kali; von Heinr. Rose.*

Wird Tantalsäure in schmelzendes Kalihydrat getragen, so löst sie sich vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf. Die geschmolzene Masse ist nach dem Erkalten im Wasser auflöslich; häufig bleibt ein sehr geringer schwarzer Rückstand ungelöst, der fast nur aus Silber besteht, da das Schmelzen nur in einem Silbertiegel hat stattfinden können.

Da das tantalsaure Kali in allen Verhältnissen im Kalihydrat löslich und aus der Lösung nicht durch Krystallisation abzuscheiden ist, so ist es schwer das Salz von reiner Beschaffenheit darzustellen. Alle Versuche, ein möglichst reines tantalsaures Kali von neutralem Zustande zu erhalten, scheiterten an diesem Umstande.

Es wurde versucht, aus der geschmolzenen Masse das Kalihydrat durch Alkohol zu entfernen. Nach mehrstündiger Behandlung wurde der Alkohol abgegossen, und so oft erneuert, bis er auf Lackmuspapier nicht mehr alkalisch reagirte und kein Kali mehr enthielt. Die alkoholische Lösung enthielt keine Tantalsäure.

Die mit Alkohol ausgewaschene Masse löste sich nicht ganz klar und vollständig in Wasser auf. Sie wurde filtrirt und bei sehr gelinder Wärme eingedampft, aber bei keiner Periode des Abdampfens zeigte sich eine Krystallhaut. Als aber die Flüssigkeit ein geringes Volumen erreicht hatte, verwandelte sie sich in einen Brei, der auf ein Filtrum zum Abtröpfeln gebracht, und dann zwischen Fliefspapier so lange geprefst wurde, bis er dasselbe nicht mehr benetzte. Das Salz auf diese Weise gewonnen war aber nicht rein, sondern enthielt etwas kohlensaures Kali und brauste, obgleich nicht stark, mit Säuren. 2,074 Grm. von dem erhaltenen Salzpulver bei 100° C. getrocknet, wurden mit kohlensaurem Ammoniak geglüht. Die geglühte Masse wog 1,900 Grm. Sie wurde mit Wasser aus-

gewaschen; das Aufgelöste ging trübe durchs Filtrum, durch einen Zusatz von Alkohol aber klar. Die Lösung wurde zur Trocknifs abgedampft, und mit Schwefelsäure übersättigt, wodurch Kohlensäure mit Brausen fortging; das Ganze wiederum zur Trocknifs abgedampft, und die trockene Masse mit kohlensaurem Ammoniak geglüht, gab einen Rückstand, der aus 0,218 Grm. schwefelsaurem Kali und 0,006 Grm. Tantalsäure bestand. — Das ausgewaschene Salz geglüht wog 1,719 Grm. Fügt man zu diesem Gewicht 0,173 Grm. oder das Aequivalent von 0,218 Grm. vom schwefelsauren Kali an kohlensaurem Kali und 0,006 Grm. Tantalsäure, so hat man 1,898 Grm. oder ganz nahe das Gewicht, welches das mit kohlensaurem Ammoniak geglühte Salz hatte.

Die 1,719 Grm. des ausgewaschenen Salzes wurden durchs Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak zersetzt. Es wurden erhalten 1,360 Grm. Tantalsäure und aus der wässerigen Lösung 0,586 Grm. schwefelsaures Kali und 0,009 Grm. Tantalsäure; also im Ganzen 1,375 Grm. Tantalsäure und 0,317 Grm. + 0,118 Grm. Kali. Das getrocknete Salz bestand also aus:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	66,34	12,56
Kali	20,97	3,56
Verlust (Wasser und Kohlensäure)	12,69	
	100,00.	

Da die Menge des kohlensauren Kalis im Salze nicht bestimmt worden war, so kann man keinen Schlufs auf die Zusammensetzung desselben machen. Wir werden aber weiter unten sehen, dafs die neutralen Salze der Tantalsäure mit andern starken Basen nach der Formel $\dot{R} + 2\dddot{T}a$ zusammengesetzt sind; es ist sehr wahrscheinlich, dafs auch in diesem Kalisalze der Sauerstoff des Kalis ein Viertel von dem der Tantalsäure ist, und dafs der Ueberschufs des Kalis mit Kohlensäure verbunden mit dem tantalsauren Kali gemengt ist.

Dem neutralen tantalsauren Kali kann aber durchs Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak Kali entzogen werden. Denn das so behandelte Salz war, nachdem es durch Wasser vom kohlensauren Kali befreit worden war, im Hundert zusammengesetzt aus:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	80,00	15,15
Kali	18,44	3,13
	100,00.	

In dieser Verbindung ist der Sauerstoffgehalt des Kalis nur ein Fünftel von dem der Tantalsäure. Es ist diefs keine Verbindung von einer bestimmten Sättigungsstufe, und vielleicht wäre dem Salze noch mehr Kali entzogen worden, wenn das Glühen mit kohlensaurem Ammoniak, noch mehrere Male wiederholt worden wäre.

Ich habe früher eine Methode angegeben, um vermittelst Glühens mit Chlorammonium die Verbindungen der Alkalien mit mehreren metallischen Säuren quantitativ zu analysiren und zwar sowohl mit solchen, die dadurch als flüchtige Chloride verjagt werden, als auch mit solchen, bei denen diefs nicht der Fall ist. Zu den letzteren gehören namentlich die Verbindungen der Alkalien mit der Titansäure [1]). Obgleich nun das dargestellte tantalsaure Kali nicht rein war, und kohlensaures Kali enthielt, so wurde es dennoch einer neuen quantitativen Untersuchung unterworfen, nur in der Absicht um zu sehen, ob jene Methode auch auf die Untersuchung der tantalsauren Alkalien anwendbar sey.

1,400 Grm. des bei 100° C. getrockneten Salzes wurden zu erneuten Malen mit Salmiak geglüht, bis keine Gewichtsabnahme mehr statt fand. Sie wogen nach diesem Versuche 1,314 Grm., welche mit heifsem Wasser behandelt in 1,007 Grm. Tantalsäure und in 0,306 Grm. Chlorkalium zerfielen. Diefs würde aber 71,92 Proc. Tantalsäure und nur 13,79 Proc. Kali im Salze entsprechen. Es geht hieraus hervor, dafs das tantalsaure Kali auch im was-

1) Pogg. Ann. Bd. 74, S. 562.

serhaltigen nicht geglühten Zustande nicht vollständig durchs Glühen mit Chlorammonium zersetzt werden kann. Die erhaltenen 1,007 Grm. Tantalsäure, welche noch Kali enthalten mufsten, waren durch das anhaltende Glühen in einen solchen Zustand der Verdichtung versetzt worden, dafs sie der ferneren Einwirkung des Salmiaks widerstanden, und in der That, auch nach der Trennung vom Chlorkalium durchs Auswaschen mit Wasser, erlitten sie durch erneutes Glühen mit Chlorammonium keine Gewichtsveränderung. Sie wurden daher durch zweifach-schwefelsaures Ammoniak zersetzt, und daraus 0,163 Grm. schwefelsaures Kali und 0,915 Grm. Tantalsäure erhalten. — Das Resultat der Untersuchung war also im Hundert:

Tantalsäure	65,36
Kali	20,07
Verlust (Wasser und Kohlensäure)	14,57
	100,00.

Es weicht dieses Resultat etwas, doch nicht bedeutend, von dem früher angegebenen ab; es ist indessen wahrscheinlich, dafs das im Salze enthaltene kohlensaure Kali nicht gleichförmig mit dem tantalsauren Kali gemengt ist.

Betrachtet man die Verbindung der Tantalsäure mit dem Kali näher, welche nicht mehr durchs Glühen mit Chlorammonium verändert wurde, so ist sie eine, die nach einem bestimmten einfachen Verhältnifs zusammengesetzt ist. Sie besteht aus 0,915 Grm. Tantalsäure und 0,088 Grm. Kali oder im Hundert aus:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	91,24	17,21
Kali	8,76	1,48
	100,00.	

Es ist diefs also ein sehr saures tantalsaures Kali nach der Formel $\dot{\mathrm{K}} + 6\,\ddot{\mathrm{Ta}}$ zusammengesetzt [1]).

1) Da ich in einer vor kurzer Zeit bekannt gemachten Abhandlung (Pogg. Ann. Bd. 100, S. 283) mich zu zeigen bemüht habe, dafs in den Alkalien nicht ein, sondern zwei Atome des Metalls mit einem Atom Sauerstoff verbunden sind, so werde ich von nun an in den chemischen Formeln die Symbole der Alkalien dieser Ansicht gemäfs bezeichnen.

Wenn man das tantalsaure Kali durch Alkohol möglichst vom überschüssigen Kalihydrat getrennt hat, so hat es dadurch seine Löslichkeit im Wasser verloren, wenigstens gröfstentheils; und das was sich auflöst, wird aus der Lösung gefällt, wenn dieselbe längere Zeit gekocht wird. Es ist charakteristisch für die Tantalsäure, dafs wenn sie durch ein Alkali gelöst worden, sie vollständig durch längeres Kochen gefällt werden kann, und zwar um so schneller und vollständiger, je weniger freies Alkali vorhanden ist. Es schlägt sich dadurch ein saures tantalsaures Alkali nieder; aber aus der Lösung des tantalsauren Kalis fällt durch Kochen das saure Salz ungleich schneller nieder, als aus der des tantalsauren Natrons. — Das Wasser tritt in diesem Falle gegen die Tantalsäure gleichsam als Säure auf, und verbindet sich mit dem Kali.

Es wurde das saure tantalsaure Kali auf die Weise dargestellt, dafs das durch Alkohol vom Kalihydrat befreite Salz mit vielem Wasser übergossen, und damit so lange, unter Erneuerung des verdampften Wassers, gekocht wurde, bis das Wasser durch Schwefelsäure geprüft, keine Tantalsäure mehr enthielt. Das Ungelöste wurde mit heifsem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

1,242 Grm. der Verbindung mit zweifach-schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen gaben einen vollkommen klaren Syrup, der sich klar in kaltem Wasser löste. Gekocht aber liefs die Lösung Tantalsäure fallen; sie wurde noch mit Ammoniak übersättigt und dann filtrirt. Es wurden 1,052 Grm. in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak geglühte Tantalsäure erhalten; so wie 0,184 Grm. neutrales schwefelsaures Kali. Die Verbindung bestand also im Hundert aus:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	84,70	16,07
Kali	8,05	1,37
Wasser (als Verlust)	7,25	6,44
	100,00.	

Die Zusammensetzung der Verbindung ist $\dot{K} + 6\ddot{Ta} + 5\dot{\bar{H}}$.

Es ist diefs also dieselbe Verbindung von Kali und Tantalsäure, wie die, welche durch das Glühen des neutralen tantalsauren Kalis mit Salmiak entsteht, und welche durch fernere Einwirkung dieses Salzes nicht weiter mehr zersetzt wird.

Auf nassem Wege kann die Tantalsäure und das Tantalsäurehydrat die Kohlensäure nicht aus den kohlensauren Alkalien austreiben, aber auf trocknem Wege, wenn die Tantalsäure mit kohlensaurem Alkali geschmolzen wird, verjagt sie mit Leichtigkeit die Kohlensäure aus letzteren.

Es wurden zuerst einige Versuche angestellt, um die Menge von Kohlensäure zu bestimmen, wenn gewogene Mengen von Tantalsäure und von kohlensaurem Kali zusammengeschmelzt werden. Es lassen sich ähnliche Versuche mit kohlensaurem Natron in mancher Hinsicht besser anstellen, als mit kohlensaurem Kali, weil ersteres Salz genauer seiner Quantität nach bestimmt werden kann.

Ich habe in früheren Zeiten viel Gewicht auf ähnliche Versuche gelegt, um von mehreren feuerbeständigen Säuren mit Sicherheit die Sättigungscapacität bestimmen zu können [1]. Ich bin indessen in späterer Zeit sehr von der Wichtigkeit der Resultate, welche sich durch diese Versuche erlangen lassen, zurückgekommen. Denn die Säuren, welche man diesen Untersuchungen unterwirft, gehören zu den schwächeren, welche sich in vielen Verhältnissen mit einer und derselben starken Base verbinden können, so dafs man aus der zusammengeschmelzten Masse immer mehr Kohlensäure noch austreiben kann, wenn man die Temperatur mehr erhöht. Auf diese kommt es daher sehr an, wenn die Resultate nur einigermafsen gleichförmig ausfallen sollen.

Ich werde bei den Verbindungen der Tantalsäure mit dem Natron noch ausführlicher mich über diesen Gegenstand auslassen. Hier will ich nur die Resultate zweier ziemlich übereinstimmender Versuche anführen, welche mit kohlensaurem Kali angestellt worden sind.

I. 3,901 Grm. kohlensauren Kalis wurden mit 0,504 Grm.

1) Gilbert's Ann. der Physik Bd. 75, S. 83.

Tantalsäure im Platintiegel so lange zusammengeschmelzt, bis durch mehrere erneute Schmelzungen keine Gewichtsverminderung mehr bemerkt wurde. Die geschmolzene Masse wog 4,240 Grm.; es waren also 0,165 Grm. Kohlensäure verjagt worden.

Es wurde zu diesem und dem folgenden Versuche eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge angewandt, deren Wirkung indessen durch ein kleines Gebläse verstärkt wurde.

II. 2,610 Grm. kohlensaures Kali und 0,346 Grm. Tantalsäure wogen nach den Schmelzungen 2,840 Grm., so dafs bei diesem Versuch 0,116 Grm. Kohlensäure entwichen.

Die Tantalsäure treibt die Kohlensäure leicht aus dem kohlensauren Kali; sie löst sich in dem Salze vollständig zu einer klaren Flüssigkeit auf, in der man während des Schmelzens nichts Ungelöstes bemerken kann. Beim Erkalten findet kein Spratzen statt, und der erkaltete Kuchen zeigt eine vollkommen ebene Oberfläche.

Bei dem ersten Versuche enthält die angewandte Tantalsäure 0,095 Grm. Sauerstoff, die entwichene Kohlensäure aber 0,120 Grm. Diese Sauerstoffmengen verhalten sich wie $1:1,26$ oder nahe um $1:1\frac{1}{4}$.

Bei dem zweiten Versuche sind in der Tantalsäure 0,0655 Grm. Sauerstoff und in der verjagten Kohlensäure 0,0844 Grm. Sauerstoff. Beide verhalten sich wie $1:1,29$; also auch nahe wie $1:1\frac{1}{4}$.

Es hat sich also in diesen Fällen ein sehr basisches tantalsaures Kali erzeugt und zwar von der Zusammensetzung $5\dot{K}+4\ddot{Ta}$.

Wenn man gröfsere Mengen von Tantalsäure mit kohlensaurem Kali zusammenschmelzt, und die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt der gröfste Theil der Tantalsäure als saures Salz ungelöst, auch wenn die Temperatur beim Schmelzen eine hohe gewesen ist. Aber die filtrirte Lösung enthält viel Tantalsäure gelöst; sie trübt sich aber von selbst, wenn sie lange steht, und setzt noch mehr des sauren Salzes ab. Wird sie auch bei der

gelindesten Hitze abgedampft, so trübt sie sich von Neuem. Endlich aber erhält man durch das Abdampfen bei sehr gelinder Hitze Krystalle, die aus tantalsaurem und kohlensaurem Kali bestehen, die sich im kalten Wasser klar lösen, an der Luft feucht werden und zerfliefsen. Sie brausen sehr stark mit Säuren; es ist aber unmöglich das kohlensaure Kali durch wenig Wasser vom tantalsauren Kali zu trennen. Prefst man die Krystalle zwischen Fliefspapier, so kann man es fast nicht dahin bringen, dafs das oft erneute Papier nicht mehr befeuchtet wird.

Man erhält dieselben Krystalle, wenn man von der erhaltenen krystallinischen Masse die Mutterlauge so gut wie es angeht, absondert, dann dieselbe in Wasser löst, und die Lösung unter der Luftpumpe abdampft. Werden sie geglüht, aber nicht geschmolzen, so verlieren sie Wasser, die geglühte Masse braust aber noch stark mit Säuren, löst sich aber nicht mehr in Wasser auf.

Bei einer Untersuchung dieser Krystalle, bei welcher die Kohlensäure bestimmt wurde, wurden folgende Resultate erhalten:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	14,26	2,69
Kohlensäure	15,83	11,51
Kali	47,15	8,00
Verlust (Wasser)	22,76	20,23
	100,00.	

Die Kohlensäure erfordert 33,78 Theile Kali, um einfaches Carbonat zu bilden; die übrig bleibenden 13,37 Theile Kali enthalten 2,27 Theile Sauerstoff. Nehmen wir an, dafs der Sauerstoff dieser Menge Kali dem der Tantalsäure gleich ist, so ist eine Verbindung von Tantalsäure mit Kali von der Zusammensetzung $2\dot{K} + \ddot{T}a$ mit 5 Atomen $\dot{K}\ddot{C}$ verbunden oder gemengt darin enthalten, beide Salze mit vielem Wasser vereinigt. Wenn diese zusammen chemisch verbunden sind, so ist diefs eine Verbindung von schwacher Verwandtschaft. Denn dampft man die Auflösung der Ver-

bindung ab, und behandelt den Rückstand mit Wasser, so scheidet sich unlösliches saures tantalsaures Kali ab, und die Lösung enthält wenig Tantalsäure, die man ganz aus der Lösung entfernen kann, wenn man dieselbe längere Zeit kocht. Schon durchs Stehen der Lösung bei der gewöhnlichen Temperatur der Luft fängt die Erzeugung des unlöslichen Salzes an.

Das unlösliche Salz, welches durchs Kochen aus der Lösung dieser krystallinischen Verbindung sich absonderte, hatte nach dem Auswaschen und nachdem es bis 100° C. getrocknet worden war, folgende Zusammensetzung:

		Sauerstoff.
Tantalsäure	81,62	15,39
Kali	11,14	1,89
Wasser (als Glühverlust)	7,25	6,4
	100,01.	

Es enthielt kein kohlensaures Kali mehr, und brauste nach dem Glühen nicht im Mindesten, als es mit Säure übergossen wurde.

Der Sauerstoff der Säure ist achtmal gröfser als der des Kalis, und dieses saure tantalsaure Kali daher $\dot{K} + 4\ddot{T}a$.

Aber je länger man das Salz mit Wasser kocht, desto mehr verliert es Kali und enthält mehr Tantalsäure. Als die krystallisirte Verbindung von einer andern Bereitung von Neuem durchs Kochen mit Wasser zerlegt und das sich ausgeschiedene saure tantalsaure Kali analysirt wurde, fand ich dasselbe von folgender Zusammensetzung:

	I.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.
Tantalsäure	83,62	15,77	84,26	15,89
Kali	10,01	1,7	9,27	1,57
Wasser	6,20	5,51	5,77	5,13
	99,83		99,30.	

Nach dem Versuche I ist das Verhältniss zwischen Kali und Tantalsäure wie $2\dot{K} + 9\ddot{T}a$; nach dem Versuche II aber wie $\dot{K} + 5\ddot{T}a$.

Man erhält das saure tantalsaure Kali von einer ganz ähnlichen Zusammensetzung, wenn man durch die Lösung des neutralen Salzes Kohlensäuregas leitet. Es wurden zu verschiedenen Malen Tantalsäure mit kohlensaurem Kali zusammengeschmelzt, die geschmolzene Masse mit kaltem Wasser aufgeweicht, und das Ungelöste abfiltrirt. Ehe die abfiltrirte Lösung sich trübte, wurde durch dieselbe Kohlensäuregas geleitet, und die Tantalsäure dadurch gänzlich gefällt. Der Niederschlag löst sich noch feucht in einer kochenden Lösung von Kalihydrat nur unvollständig auf und bildet eine trübe Lösung. Die zu verschiedenen Zeiten dargestellten Fällungen, welche sich von einander vielleicht nur dadurch unterscheiden, dafs sie länger oder minder lange ausgewaschen worden waren, zeigten, nachdem sie durch zweifach-schwefelsaures Ammoniak zersetzt wurden, folgende Zusammensetzung:

	I.	Sauerstoff.	II.	Sauerstoff.	III.	Sauerstoff.
Tantalsäure	81,85	15,44	82,69	15,60	83,62	15,67
Kali	11,75	1,99	10,17	1,73	10,11	1,71
Wasser	6,48	5,76	7,14	6,35	5,89	5,23
	100,08		100,00		99,62.	

Der Wassergehalt wurde bei dem zweiten Versuch durch den Verlust bei der Analyse, bei dem ersten und dritten durch den Verlust, die eine besondere Menge des Salzes durchs Glühen erlitt, bestimmt.

Bei dem ersten Versuch ist das Verhältnifs des Kalis zur Tantalsäure $\dot{K} + 4\ddot{T}a$. Der Wassergehalt, der bei den übrigen Untersuchungen nicht in einem einfachen bestimmten Verhältnifs zu stehen scheint, und der vielleicht durch ein längeres oder minder langes Trocknen bei 100° C. ein veränderlicher ist, ist bei diesem Versuch dreimal der des Kalis, so dafs der Sauerstoff des Kalis und des Wassers die Hälfte von dem Sauerstoff der Säure sind; $\frac{\dot{K}}{3\dot{H}} + 4\ddot{T}a$.

Bei den andern beiden Versuchen ist durch sehr langes

Auswaschen der Verbindung etwas Kali entzogen worden, und das Verhältniſs des Kalis zur Tantalsäure ist $2\dot{K}+9\ddot{T}a$ geworden. Es ist dieſs wohl eine Mengung von zwei Verbindungen, aber durch noch so lange Behandlung mit Wasser wird sie nicht reicher an Tantalsäure. Die Verbindung $2\dot{K}+9\ddot{T}a$ erzeugt sich aber auch wie ich oben gezeigt habe durch Kochen der Lösung des neutralen Salzes; und nur einmal konnte sie von einem noch geringeren Kaligehalte dargestellt werden.

Wir werden später sehen, daſs aus der Lösung des tantalsauren Natrons vermittelst der Kohlensäure ein weit saureres tantalsaures Alkali gefällt wird.

Die Verbindungen der Tantalsäure mit dem Kali können, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, nicht gut rein dargestellt, und weder vom Kalihydrat, in welchem sie auflöslich sind, wenn sie vorher damit geschmelzt worden, noch vom kohlensauren Kali getrennt werden. Die groſse Menge der untersuchten Verbindungen lassen sich vielleicht in folgende Abtheilungen bringen:

1. $2\dot{K}+\ddot{T}a$, die am meisten basische Verbindung, die nur mit kohlensaurem Kali gemengt erhalten werden kann.

2. $5\dot{K}+4\ddot{T}a$, erhalten durchs Schmelzen von Tantalsäure mit kohlensaurem Kali vor einem Gebläse. Es ist dieſs keine bestimmte Verbindung, da wahrscheinlich durch eine noch länger anhaltende Hitze, hervorgebracht durch ein noch stärkeres Gebläse, noch mehr Kohlensäure durch die Tantalsäure ausgetrieben worden wäre.

3. $\dot{K}+2\ddot{T}a$. Es ist dieſs die Verbindung, welche ich für die neutrale halte. Sie kann mit dem Kali nicht in den Zustand der Reinheit dargestellt werden, wie mit anderen Basen.

4. $2\dot{K}+5\ddot{T}a$ entsteht, wenn durchs Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak dem neutralen Salze etwas Kali entzogen wird. Es ist dieſs wie schon oben bemerkt, wohl keine bestimmte Verbindung.

5. $\dot{K} + 4\ddot{T}a$ entsteht, wenn die Lösungen der Tantalsäure gekocht werden, oder wenn durch dieselben Kohlensäuregas geleitet wird.

6. $2\dot{K} + 9\ddot{T}a$. Diese Verbindung, welche sich erzeugt, wenn der vorigen durch längeres Auswaschen etwas Kali entzogen wird, ist wohl, wie schon bemerkt, eine Mengung von zwei Verbindungen.

7. $\dot{K} + 5\ddot{T}a$, ebenfalls wohl keine bestimmte Verbindung, entstanden wie die vorige oder aus der vorigen durch längere Behandlung mit Wasser.

8. $\dot{K} + 6\ddot{T}a$, entstanden aus dem neutralen Salze durch Erhitzen mit Salmiak, und durch Kochen der Lösung des neutralen Salzes mit Wasser.

Von diesen untersuchten Verbindungen sind aber wohl nur folgende bestimmte Verbindungen und keine Mengungen: $2\dot{K} + \ddot{T}a$, $\dot{K} + 2\ddot{T}a$, $\dot{K} + 4\ddot{T}a$ und $\dot{K} + 6\ddot{T}a$, in denen also die quantitativen Mengen der Tantalsäure, welche mit derselben Menge Kali verbunden sind, sich verhalten wie 1 : 4 : 8 : 12.

VI. *Ueber das Atomgewicht des Antimons; von W. P. Dexter.*

Vor mehr als dreifsig Jahren wurde die Zusammensetzung der Oxyde des Antimons von Berzelius untersucht und in zwei Abhandlungen in Schweigg. Journ. veröffentlicht[1]. Seine Schlüsse stützten sich hauptsächlich auf die Beobachtungen, »dafs 100 Theile von diesem Metall sich mit 37,3[2] Schwefel verbinden, und dafs diese Schwefelverbindung sich in concentrirter Salzsäure auflöst und salzsaures Antimon und Schwefelwasserstoffgas giebt, ohne einen Ueberschufs von Schwefel noch Wasserstoff. Hieraus folgt, dafs Antimonoxyd aus 100 Metall und 18,6 Sauerstoff zusammengesetzt seyn mufs«, und »dafs 100 Theile von demselben Metall, mit Salpetersäure oxydirt und darauf geglüht, immer sehr nahe 124,8 antimonige Säure erzeugen.« Es ist nun 18,6 : 24,8 : : 3 : 4 d. i. das Oxyd ist zusammengesetzt aus Sb + 3O und die Säure aus Sb + 4O.

Aus diesen letzten Versuchen leitete Berzelius das Atomgewicht ab: und zwar gaben sie die Zahl 1434, welche in der zweiten Abhandlung zu 1613 abgeändert und seitdem allgemein beibehalten worden ist. Erst in der allerletzten Zeit, und seitdem ich mich mit diesem Gegenstande schon lange beschäftigt hatte, ist eine Arbeit von Hrn. Schneider erschienen[3], worin dieser glaubt das Atomgewicht bis auf 1504 reduciren zu müssen. Die Nothwendigkeit einer Aenderung der früher angenommenen Zahl erhielt eine weitere Bestätigung durch die Versuche des Prof. H. Rose, der aus den Analysen der Verbindungen des Antimons mit Chlor, die Zahl 1509 bekommen hatte[4].

1) Schweigg. Journ. Bd. VI, S. 144 und Bd. XXII, S. 69.
2) In der Abhandlung ist die Zahl durch einen Druckfehler zu 57,3 angegeben.
3) Diese Ann. Bd. 97, S. 483 und Bd. 98, S. 293.
4) Diese Ann. Bd. 98, S. 455.

Die Abweichung dieser Resultate in Bezug auf eine so wichtige Sache wie das chemische Aequivalent eines häufig vorkommenden Metalles, bestimmte mich meine Arbeit fortzusetzen, in der Hoffnung, durch Ausgleichung von mehreren, mit aller Sorgfalt gemachten Beobachtungen eine dem wahren Werthe näher stehende Zahl zu bekommen.

Zu diesem Zwecke bediente ich mich der Unlöslichkeit des metantimonsauren Natrons, um das Metall im möglichst reinen Zustande, namentlich frei von Arsen, darzustellen. Krystallisirter Brechweinstein, wie er im Handel vorkommt, wurde durch Umkrystallisiren gereinigt, und das getrocknete Krystallmehl mit gereinigtem Salpeter und Kali in einem hessischen Tiegel geschmolzen. Hierbei ist es nöthig, zunächst die Mischung von Brechweinstein und Salpeter nach und nach in den glühenden Tiegel hineinzuthun, und erst, nachdem die Masse ganz weiſs geworden ist, das Kali in kleinen Stücken vorsichtig zuzusetzen. Bringt man im Gegentheil letztere zu gleicher Zeit mit dem Kali in den Tiegel, so bildet sich kohlensaures Kali, welches die Eigenschaft nicht besitzt, das antimonsaure Kali in die lösliche Modification zu verwandeln.

Die Verhältnisse, welche ich am zweckmäſsigsten gefunden habe, sind gleiche Theile Brechweinstein und Salpeter, und einen halben Theil Kali.

Nachdem die Masse etwa eine halbe Stunde in ruhigem Flusse geblieben war, wurde sie auf eine flache Schale von blankem Eisenblech ausgegossen. Sie löste sich in heiſsem Wasser leicht und vollständig auf; die Lösnng wurde filtrirt und nach dem Erkalten mit einer gesättigten Lösung von Kochsalz, woraus die Magnesia durch Zusatz von kohlensaurem Natron bei Siedhitze gefällt war, versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein reichlicher krystallinischer Niederschlag von metantimonsaurem Natron, welcher sich bekanntlich mit auſserordentlicher Festigkeit an die Wände des Gefäſses ansetzt. Diesem Uebelstande wird am besten da-

durch abgeholfen, dafs man die Flüssigkeit bei der Ausscheidung des Salzes fortwährend aus einem Glase in das andere giefst. Nach 24 Stunden wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, und der Niederschlag mehrmals zuerst durch Decantation, dann auf einem Trichter, dessen Hals mit einem sehr kleinen Filter verstopft war, gewaschen.

Das antimonsaure Natron läfst sich nicht gut auswaschen, indem das Waschwasser, nicht wegen einer Verstopfung der Poren des Papiers, sondern in Folge einer Veränderung in der Masse selbst, *scheinbar* einer Abscheidung von Antimonsäure, bald durchzulaufen aufhört. Es wurde sodann wieder in Wasser umgerührt und auf dieselbe Weise durch Decantation und auf dem Trichter vollkommen ausgewaschen. Die abgetröpfelte Masse wurde mit Salpetersäure übergossen und längere Zeit damit erhitzt; endlich mehrmals durch Decantation gewaschen. Sobald die Salpetersäure entfernt ist, setzt sich das Antimonsäurehydrat äufserst langsam ab; fügt man aber jedesmal etwas Salpetersäure zu, und übergiefst es darauf mit kochendem Wasser, so scheidet sich der Niederschlag schnell ab, und die überstehende Flüssigkeit enthält nur ganz unbedeutende Spuren von Antimon.

Das getrocknete Antimonsäurehydrat wurde in einen mit Kohle ausgefütterten Porcellantiegel gebracht und heftig geglüht. Durch Glühen von der mit Kohle gemischten Antimonsäure bekommt man keinen Regulus, sondern eine poröse kohlige Masse. Um mir eine reine Kohle zu diesem Zwecke zu verschaffen, habe ich, nach mehreren vergeblichen Versuchen, folgenden Weg eingeschlagen: unter eine mit Wasser gefüllte Porcellanschale wurde eine Lampe gestellt, die mit Terpentinöl gespeist war, und der Rufs, welcher sich an den Boden der Schale ansetzte, wurde von Zeit zu Zeit mit einem Messer abgeschabt. Dieser Rufs verbrennt, ohne die geringste Spur von anorganischen Bestandtheilen zu hinterlassen. Er besitzt auch die Eigenschaft durch Druck allein, ohne Befeuchtung, eine feste, compacte Masse mit glänzender Oberfläche zu bilden, welche nach dem

Glühen ihre Form behält und eine Art leichten Coaks darstellt. Zu allen Versuchen, wo man sich einer ganz reinen Kohle bedienen will, ist diese Bereitungsmethode sehr zu empfehlen.

Das auf diese Weise reducirte Metall war natriumhaltig, denn es war unmöglich, alles Natron dem antimonsauren Salz durch Salpetersäure zu entziehen. Es wurde darum fein gepülvert, mit etwas von derselben Antimonsäure innig gemengt, und wiederum in einem Porcellantiegel stark geglüht. Das reine Metall hatte sich auf dem Boden zu einem Korn gesammelt, welches mit einer Schlacke von geschmolzenem Antimonoxyd bedeckt war. Um gewifs zu seyn, dafs es nicht noch eine Spur von Natrium zurück hielte, pülverte ich, nachdem ich das Atomgewicht an einer Portion bestimmt hatte, das Uebrige, und erhitzte es noch einmal, mit Antimonsäure gemischt, bis es wieder unter dem Oxyde zusammen geschmolzen war. Das an dieser Portion bestimmte Atomgewicht wich nicht merklich von dem früher gefundenen ab. Es war auch möglich, dafs das Antimon dem übergahren Kupfer ähnlich, etwas Oxyd beigemischt enthalten konnte. Um diese Fehlerquelle zu beseitigen, schmolz ich eine andere Probe während einer halben Stunde in einer Kugelröhre in einer Atmosphäre von Wasserstoff, welches durch eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, dann durch Schwefelsäure und über Chlorcalcium geleitet war.

Auch dieses Antimon gab ein Resultat, welches dem früheren so nahe kam, dafs die Abweichung dem unvermeidlichen Fehler der Beobachtung zugeschrieben werden kann.

Das durch dieses Verfahren bereitete Antimon hatte einen blättrigen, in das strahlige übergehenden krystallinischen Bruch, der aber sehr von der mehr oder weniger langsamen Abkühlung der geschmolzenen Masse abhing. Das specifische Gewicht, mit Stücken von 13 bis 16 Grm. bestimmt wurde gefunden.

	Temperatur bei der Beobachtung.	Spec. Gew. bei d. Temperatur der Beobachtung.	Spec. Gew. auf 3°,75 C. reducirt.
b.	18° C.	6,7182	6,7087
c.	21°	6,7152	6,7026
	17°	6,7070	6,6987
d.	4°,5	6,7103	6,7102
f.	4°	6,7047	6,7047
	2°,5	6,7053	6,7052

Die Buchstaben beziehen sich auf die verschiedenen Bereitungsarten des Antimons; *d* wurde durch Umschmelzung von *c* mit Antimonsäure, *f* durch Reduction der aus den Bestimmungen erhaltenen antimonigen Säure bereitet. Nach Scheerer ist das specifische Gewicht des reinen Antimons bei 16°, 6,715, und auf 3°,75 reducirt, 6,708. Die Abweichung dieser Zahlen, die zu grofs für sorgfältig gemachte Beobachtungen ist, dürfte theilweise dem Umstande zuzuschreiben seyn, dafs das Metall beim Kochen von dem Wasser angegriffen wird, welches nachher nicht unbedeutende Spuren davon aufgelöst enthält; nur bei den zwei letzten Bestimmungen wurde diese Fehlerquelle vermieden, indem die Luftblasen nicht durch Kochen, sondern durch Abstreichen mit einem Pinsel mechanisch entfernt wurden. Das Gewicht in der Luft wurde jedes Mal *nach* dem Wägen in Wasser genommen. Es ist auch möglich, dafs die mehr oder weniger vollkommene Krystallisation der Masse, wie man sie an dem Bruche wahrnimmt, nicht ohne Einflufs auf das specifische Gewicht ist.

Bei der Bestimmung des Atomgewichts bin ich dem Beispiel von Berzelius gefolgt, habe das Metall durch Salpetersäure oxydirt, und durch Glühen in antimonsaures Antimonoxyd verwandelt. Dieses Verfahren, obgleich einfach, und in so fern vortheilhaft, dafs es das Atomgewicht unmittelbar, und nicht von dem eines anderen Körpers abhängig giebt, hat doch den Uebelstand, dafs in dem Falle, wo kleine Quantitäten zu dem Versuche angewandt werden, ein unbedeutender Fehler in der Beobachtung einen

viel gröfseren Fehler in dem Resultat verursacht. Dieses erhellt leicht, wenn man das Atomgewicht als Function der beobachteten Werthe betrachtet, und in Bezug auf einen dieser Werthe differentiirt, während der andere als constant angesehen wird.

p sey das Gewicht des zur Bestimmung angewandten Antimons,

q das Gewicht des daraus erhaltenen antimonsauren Antimonoxyds,

dann ist:

$$\mathrm{Sb} = \frac{400p}{q-p}.$$

Nehmen wir nun an, dafs der Fehler der Beobachtung nur in der Bestimmung von q liege, dafs also Sb um dSb sich ändere, während q um dq variirt, so hat man:

$$d\mathrm{Sb} = -\frac{400p}{(q-p)^2}dq = -\frac{\mathrm{Sb}^2}{400p}dq.$$

Wenn wir für Sb den aus den Beobachtungen abgeleiteten Werth 1529, und für q eine aus denselben Beobachtungen entnommene Zahl, etwa 3 nehmen, so haben wir:

$$d\mathrm{Sb} = -1944\,dq,$$

oder, der Fehler in der Bestimmung des Atomgewichts in dem Fall, wo 3 Grm. Metall zu dem Versuch angewandt werden, ist gleich dem Fehler, welchen man bei der Bestimmung des daraus erhaltenen SbO_4 begangen hat, multiplicirt mit 1944.

Um diese Quelle der Ungenauigkeit zu vermeiden, habe ich mehrere Monate lang Versuche gemacht, das Atomgewicht auf eine andere Weise zu bestimmen. Und obgleich es mir nicht gelungen ist, auch nur annähernd richtige Resultate zu bekommen, so glaube ich doch, dafs es nicht unnütz sey, die Methode kurz zu beschreiben, indem sie in den Lehrbüchern für ähnliche Fälle als höchst genau empfohlen wird. Ich wollte nämlich die Menge Gold erfahren, welches aus einer Lösung von Goldchlorkalium durch ein bekanntes Gewicht metallisches Antimon reducirt wird. Die

Goldlösung wurde, um die Gegenwart von Salpetersäure zu vermeiden, durch Leiten von Chlorgas durch gefälltes, in verdünnter Salzsäure suspendirtes Gold bereitet. In 12 bis 24 Stunden war das Gold vollständig aufgelöst; zu der Lösung wurde die berechnete Menge von reinem Chlorkalium zugesetzt, welches durch Glühen des chlorsauren Kalis, durch Auflösen, Filtriren, Krystallisiren und abermaliges Schmelzen des entstandenen Chlorkaliums bereitet worden war. Das Chlorkalium mit Jodkalium, Stärke und Salzsäure versetzt, zeigte keine Spur von freiem Chlor. Die Lösung von Goldchlorkalium wurde im Wasserbade fast zur Trocknifs abgedampft, dann längere Zeit mit Wasser gekocht, um jede Spur von freiem Chlor zu entfernen. Darauf wurde sie durch einen Trichter, dessen ausgezogener, und in die Höhe umgebogener Hals mit fein vertheiltem Gold gefüllt war, filtrirt. Gewöhnlich war diese Filtration gar nicht nöthig, indem die Flüssigkeit vollkommen klar war.

Das fein gepülverte Antimon wurde in eine Flasche gebracht, und mit der Goldlösung, die mit einer sehr grofsen Menge Salzsäure versetzt war, übergossen. Die Salzsäure war mit destillirter Schwefelsäure bereitet, gab mit Jodkalium und Stärkekleister keine Reaction auf freies Chlor. Es entstand zuerst eine Art Goldpurpur, welcher allmählich die Farbe von metallischem Gold annahm. Die Umwandlung des $Sb\,Cl_3$ in $Sb\,Cl_5$ fand in der Regel nach mehreren Stunden, und häufig erst durch Umschütteln statt, und die ganze Flüssigkeit wurde durch das feingetheilte Gold trübe und undurchsichtig.

Nachdem das Ganze mehrere Tage, zuweilen eine Woche, gestanden hatte, wurde die klare Flüssigkeit abgegossen, und das Gold auf einen Trichter gebracht, dessen Hals mit einem Glasstäbchen verstopft war, aber so, dafs die Flüssigkeit nur tropfenweise und sehr langsam durchlief. Die abgegossene Flüssigkeit wurde durch das Gold filtrirt, letzteres erst mit Salzsäure und endlich mit Wasser ausgewaschen. Der Glasstab wurde dann aufgehoben, und das Gold in einen tarirten Platintiegel hinuntergespritzt,

getrocknet und gewogen. Die Goldlösung kam also mit keiner organischen Substanz in Berührung, und das ganze Verfahren liefs sich mit der allergröfsten Genauigkeit ausführen. Durch mehrere Versuche habe ich mich überzeugt, dafs das gefällte Gold ganz frei von Antimon war, dafs also weder Antimon im metallischen Zustande vom Golde eingeschlossen, noch Antimonsäure mit dem Golde gefällt worden. Auch habe ich die abfiltrirte Lösung sehr lange stehen lassen, ohne dafs sich noch Gold daraus abschied. Ungeachtet der scheinbaren Einfachheit und leichten Ausführbarkeit dieses Verfahrens, hat dasselbe nie übereinstimmende Resultate gegeben, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist.

No. des Versuchs.	Angewandtes Antimon.	Erhaltenes Gold.	Atomgewicht des Antimons.
1	1,1062	2,8384	1596,8
2	1,3441	3,4593	1592
3	1,864	3,5119	2174,6
4	1,6391	4,182	1605,9
5	0,8574	2,197	1599
6	1,7077	4,078	1715,7
7	1,5794	4,2075	1538
8	1,631	4,31	1550,5
9	1,3858	3,671	1546,7

Die Ursache der grofsen Abweichung dieser Resultate ist mir ganz unerklärbar. Bei dem dritten Versuch, der die Zahl 2174,6 gab, ist wahrscheinlich entweder ein Unglück eingetreten oder ein grober Fehler begangen worden. Ich habe nur die Erfahrung gemacht, dafs die Menge des erhaltenen Goldes von der Concentration der Säure abhängt, worin das Goldchlorkalium aufgelöst wird. Denn als ich im Anfang eine möglichst concentrirte Säure gebrauchte, um der Mitfällung von Antimonsäure vorzubeugen, liefs die von dem Gold abfiltrirte Flüssigkeit durch Verdünnung mit Wasser noch etwas Gold fallen; und als ich darauf in den drei letzten Versuchen das Goldsalz in einer Säure von dem specifischen Gewichte 1,08 bis 1,06 auflöste, erhielt ich eine relativ gröfsere Menge Gold, und

folglich ein niedrigeres Atomgewicht. Doch schien es nicht auf diesen Umstand allein anzukommen.

Ich habe auch die Beobachtung gemacht, dafs eine Lösung von $SbCl_3$ in verdünnter Salzsäure, die mit metallischem Antimon gekocht worden ist, bis sie, mit Jodkalium und Stärkekleister gemischt, in dem ersten Augenblick keine blaue Färbung erzeugt, diese Eigenschaft bekommt, wenn man sie einige Sekunden der Luft aussetzt. Es scheint hier, wie Fresenius es von den arsenigsauren Salzen behauptet, eine Absorption von Sauerstoff und ein Uebergang in eine höhere Oxydationsstufe statt zu finden. Dieser Umstand wurde bei den letzten Versuchen berücksichtigt und die Flasche mit der Goldlösung gänzlich gefüllt. Nichtsdestoweniger schien diese Methode* keine zuverlässige Resultate geben zu wollen, und ich sah mich endlich genöthigt, zu dem Verfahren von Berzelius zurückzukehren.

Zunächst habe ich Salpetersäure von käuflichem, sogenanntem »chemisch reinen« Salpeter und destillirter Schwefelsäure bereitet. Letztere war ganz frei von Chlor; die Spuren, welche der Salpeter enthielt, wurden mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt und nach längerem Stehen abfiltrirt. Bei der Destillation habe ich es vortheilhaft gefunden, die Schwefelsäure mit ungefähr dem Achtel ihres Gewichts Wasser zu verdünnen.

Das Product wurde einer nochmaligen Destillation unterworfen, wobei etwas chlorfreier Salpeter in die Retorte gethan war, letztere nicht über die Hälfte gefüllt, und so erhitzt, dafs der Inhalt nicht zum Kochen kam, sondern langsam, und ohne alles Spritzen überdestillirte. Trotz aller Sorgfalt habe ich nie eine absolut reine Säure bekommen können: es blieb beim Abdampfen stets ein kleiner Rückstand, der, wenn man die Säure wieder destillirte, mit überging, und dessen Menge bestimmt, und in den Versuchen in Abzug gebracht wurde. Sie betrug 0,2 bis 0,3 Milligrm. auf 15 Cubikcentim. Säure.

Ich habe die Säure von zweierlei Stärke gebraucht: die

»starke« hatte ein specifisches Gewicht von 1,42 bis 1,47; die »verdünnte« von 1,2. Die Oxydation des Antimons wurde in demselben Tiegel vorgenommen, worin das entstehende Oxyd getrocknet und geglüht worden war.

Um jeden Verlust durch Spritzen bei der Einwirkung der Säure und der Eindampfung, sowohl wie das Hineinfallen von Staub zu verhindern, bediente ich mich des in Taf. VII Fig. 1 abgebildeten, einfachen Apparates; *a* ist ein Ring von nicht zu dünnem Platinblech, der genau in den Tiegel hineinpafst; *b* eine Scheibe von demselben Metall, die etwas gröfser als die Oeffnung von *a*, und durch drei angenietete Platinstreifen in einiger Entfernung mit denselben verbunden ist. Der Tiegel pafst in ein rundes Loch, welches in einem Stück starker Pappe ausgeschnitten ist, welche wiederum auf einem aus Messingblech verfertigten doppelten Cylinder ruht. Der äufsere Cylinder ist ohne Boden, und dient dazu, die Hitze dem inneren regelmäfsig mitzutheilen: beide sind oben mit kleinen Absätzen versehen und der äufsere hat oben eine Reihe Oeffnungen, damit die Verbrennungsproducte entweichen können. Ueber das Ganze ist ein Becherglas *gg* mit abgesprengtem Boden umgestülpt, welches oben mit einem umgebogenen, an zwei entgegengesetzte Punkte des Glases geklebten Papier *p* bedeckt ist. Bei der Ausführung der Versuche wurde das Antimon zwischen Papier zerstofsen, und die kleinen Stücke, aber nicht das Pulver, in einem Agatmörser zu dem feinsten Pulver zerrieben, wurden in den zuvor gewogenen Tiegel hineingeschüttet. Dieser wurde mit seinem Ringe und dem gewöhnlichen, nach unten concaven Deckel, versehen und wieder gewogen. Darauf wurden zwei bis vier Kubikcentimeter von der »verdünnten« Säure zugethan, und der Tiegel gelinde erwärmt. Sobald ein Brausen wahrgenommen wurde, stellte ich, um die Einwirkung zu mäfsigen, ihn in eine Schale, die kaltes destillirtes Wasser enthielt. Als die erste Einwirkung vorüber war, wurde mehr Säure zugesetzt, und der Tiegel, noch immer mit seinem Deckel versehen, ungefähr eine Stunde allmählich fast bis zum

Kochen in dem Messingcylinder erhitzt. Endlich wurde der Deckel abgenommen, das mit Papier bedeckte Becherglas übergestülpt und die Säure bei gelinder Hitze zur Trocknifs abgeraucht. Ich setzte dann 5 Kubikcentimeter »starker« Säure zu, und dampfte abermals zur Trocknifs ab. Hierbei bin ich von dem Grundsatz ausgegangen, das Antimon vollständig in Antimonsäure zu verwandeln. Denn es wäre doch immer *möglich*, dafs aus salpetersaurem Antimonoxyd beim Glühen etwas Oxyd werden könnte. Als keine saure Dämpfe mehr entwichen, wurde der Deckel aufgelegt, und der Tiegel über einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge allmählich bis zum Dunkelrothglühen und endlich über einer Gebläselampe so stark wie möglich erhitzt. Nach dem Wägen wurde er noch ein Mal erhitzt und gewogen; aber nur bei der elften Bestimmung fand ein Gewichtsunterschied statt, und in diesem Fall hatten offenbar die Gase von der Flamme eine reducirende Einwirkung auf die antimonige Säure ausgeübt, denn die untere Fläche des Deckels war mit einem dunklen Anflug von reducirtem Metall, genau von der Gröfse der Oeffnung des Platinrings, bedeckt. Ich liefs alsdann einen Ring von Platin machen (*rr* Fig. 2 Taf. VII), worin der obere Theil des Tiegels genau pafste, und welcher wiederum in ein, in einem grofsem Stücke Eisenblech *ee* ausgeschnittenes Loch gesteckt wurde. Die kleine Platinscheibe *b* Fig. 1 diente dazu, den Inhalt des Tiegels noch weiter vor der Einwirkung der Flamme zu schützen.

Bei den Wägungen war ein constantes Messinggewicht von 50 Grm. in der einen Schale, und in der andern der Tiegel, der mit Gewichten in Gleichgewicht gebracht wurde. Diese Gewichte, die mir Hr. Mechanikus Staudinger in Giefsen für diese Arbeit verfertigt hatte, waren sämmtlich von Platin und auf das Genaueste ajustirt. Beim Wiegen darf der Tiegel nicht mit der Hand angefafst werden, denn es entsteht dadurch ein scheinbarer Gewichtsverlust, der erst nach mehreren Minuten wieder ersetzt wird. Das Antimon, welches immer gleich vor den Ver-

such gepülvert wurde, ist auch im fein vertheilten Zustande unveränderlich an der Luft; es zieht weder Feuchtigkeit noch Sauerstoff an, wie ich mich dessen wiederholt versichert habe. Das antimonsaure Antimonoxyd im Gegentheil, obgleich wenig hygroskopisch im Vergleich mit den meisten Niederschlägen, die in der Analyse vorkommen, nimmt doch langsam an Gewicht zu, wenn es auch einer ziemlich trocknen Luft ausgesetzt wird.

Ich habe also den Tiegel nach dem Glühen über Chlorcalcium erkalten lassen, und dann mit einer Zange auf die Waageschale gestellt, wo die Luft durch kaustischen Kalk und Chlorcalcium möglichst trocken erhalten wurde. Nach ungefähr funfzehn Minuten hatte sich die dünne Schicht Feuchtigkeit an das Platin angesetzt, welches dieses so begierig anzieht und das Gewicht blieb in kleinen Zeiträumen beinahe constant. Dasselbe Verfahren wurde befolgt sowohl beim Wägen des leeren Tiegels, als des antimonsauren Antimonoxyds; und obgleich es etwas Willkührliches ist, so sehe ich doch nicht ein, wie man das Gewicht anders bestimmen kann. Die Resultate sämmtlicher Versuche, die ich gemacht habe, sind in der folgenden Tafel gegeben.

No. der Analyse.		Antimon genommen.	Antimonsaures Antimonoxyd.	Procentische Zusammensetzung von SbO_4.	Fehler.	Atomgewicht des Antimons.	Fehler.
2	*a*	1,7638	2,2251	79,268	+ 0,002	1529,4	+ 0,2
3	*b*	1,5909	2,0069	79,272	+ 0,006	1529,7	+ 0,5
4	*a*	3,064	3,866	79,255	— 0,011	1528,2	— 1,0
5	*c*	3,2896	4,1501	79,266	0	1529 2	0
7	*d*	1,7488	2,2066	79,253	— 0,013	1528,0	— 1,2
8	*d*	1,5186	1,9157	79,271	+ 0,005	1529,7	+ 0,5
9	*d*	3,133	3,9526	79,264	— 0,002	1529,0	— 0,2
12	*b*	1,50265	1,89585	79,260	— 0,006	1528,6	— 0,6
13	*a*	2,0759	2,61825	79,286	+ 0,020	1531,0	+ 1,8
14	*e*	1,7944	2,26355	79,274	+ 0,008	1529,9	+ 0,7
1	*a*	1,526	1,926	79,232		1526	
6	*d*	3,29635	4,15185	79,395		1541,3	
10	*b*	3,1461	3,9634	79,379		1539,8	
11	*b*	1,6683	{2,10395 {2,10095				

Die erste Spalte zeigt die Ordnung, in welcher die Bestimmungen gemacht wurden. Die Buchstaben in der zweiten beziehen sich auf die verschiedenen Bereitungsarten von Antimon, die zu den Versuchen angewandt wurden: *a*, *b* und *c* sind die drei Proben, die ich zu Anfange dargestellt hatte; *d* enstand durch Umschmelzen von *c* mit antimonsaurem Antimonoxyd, und *e* durch Umschmelzen der Reste von *a*, *b* und *d* in Wasserstoffgas, wie schon früher erwähnt worden ist. Die vier letzten Bestimmungen habe ich nicht mit in die Berechnung des wahrscheinlichen Werthes des Atomgewichts hineingebracht, und ich glaube berechtigt zu seyn, dieselben aus folgenden Gründen zu verwerfen. Die erste war ein vorläufiger Versuch, der nicht den gleichen Grad von Präcision hatte wie die übrigen. Namentlich konnte das Gewicht des antimonsauren Antimonoxyd nicht genau bestimmt werden, indem ich vernachlässigt hatte, eine trocknende Substanz in das Waagegehäuse zu bringen. Bei dem sechsten und zehnten Versuche war der Tiegeldeckel nach dem Glühen mit einem deutlichen Anflug von Antimonoxyd bedeckt, welches wahrscheinlich daraus entstand, dafs ein Theil des Antimons der Einwirkung der Säure entgangen war und beim Glühen sich auf Kosten des antimonsauren Antimonoxyds in Oxyd verwandelt hatte. Ueberhaupt glaubte ich genauere Resultate bekommen zu haben, als ich mit kleinen Quantitäten arbeitete. Des elften Versuches habe ich schon Erwähnung gethan; es ist dabei durch die Gase der Flamme Antimon reducirt und verflüchtigt worden. Werden die zehn übrigen Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so ergiebt sich als wahrscheinlichsten Werth für das Atomgewicht die Zahl 1529,2, welche in diesem Fall mit dem arithmetischen Mittel 1529,27 fast genau übereinstimmt.

Der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Bestimmungen beträgt 0,6, entsprechend einem Fehler von etwas weniger als 0,0003 Grm. in dem Falle, wo 3 Grm. zu der Bestimmung angewandt wurden; und die Präcision der Bestim-

mung des Atomgewichts ist ungefähr die siebenfache von den einzelnen Bestimmungen. Für die Zusammensetzung des antimonsauren Antimonoxyds hat man

Sb	79,266
O_4	20,734
SbO_4	100.

mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0,0065. Der mittlere Barometerstand bei den Beobachtungen war 751^{mm}, die mittlere Temperatur + 5° C. Die Reduction auf den luftleeren Raum scheint mir aber, wo so kleine Quantitäten in Betracht kommen, ganz überflüssig zu seyn. Das Atomgewicht würde dadurch nur in der zweiten Decimalstelle geändert, welche, bis nicht unsere Verfahren einen höheren Grad von Genauigkeit erreichen, immer ungewifs bleiben mufs. Das so bestimmte Atomgewicht hängt aber von der Annahme ab, dafs das antimonsaure Antimonoxyd vier Atome Sauerstoff enthalte. Und obgleich die Versuche von Berzelius diese Zusammensetzung höchst wahrscheinlich gemacht haben, so schien es mir doch wünschenswerth, um jeden Zweifel zu beseitigen, dieselbe nicht aus der Zusammensetzung der Schwefelverbindung, sondern durch directe Analyse mit gröfserer Genauigkeit zu bestimmen. Ich habe also reines Antimonoxyd mit Salpetersäure auf genau dieselbe Weise oxydirt, und als antimonsaures Antimonoxyd bestimmt. Das Antimonoxyd ist aufserordentlich schwer in reinem Zustande darzustellen. Fällt man es nämlich aus seinen Salzen mit einem festen oder flüchtigen Alkali, so enthält es immer etwas von dem Fällmittel, welches nicht durch Auswaschen entfernt werden kann. Dem Algarothpulver und schwefelsaurem Antimonoxyd entzieht Wasser die meiste, doch nicht die ganze Menge der Säure: und wenn man sie mit kohlensaurem Kali oder Natron kocht, halten sie hartnäckig Spuren von diesem oder jenem zurück. Wenigstens das aus Algarothpulver so bereitete Oxyd hat mir immer beim Glühen mit Salmiak einen Rückstand hinterlassen, der mit Silbersolution eine deutliche Reaction auf Chlor gegeben hat. Auch durch Kochen mit Essigsäure ist man nicht im Stande, die letzten Spuren

von Alkali zu entziehen. Nur durch Sublimation des auf nassem Wege bereiteten alkalihaltigen Oxydes in einem Strom von Kohlensäure, ist es mir gelungen, das Oxyd rein darzustellen. Dazu leitete ich die aus einem selbstregulirenden, nach dem Princip des Döbereiner'schen Feuerzeugs construirten Apparate, strömende Kohlensäure, welche durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet war, längere Zeit durch eine große Verbrennungsröhre, in welcher sich das Oxyd in einem Platinschiffchen befand. Die Röhre ging durch einen Cylinder von Blech, der oben mit einem kegelförmigen Schornstein versehen war, und wurde unten an der Stelle, wo das Schiffchen lag, von einer dreifachen Gasflamme erhitzt. Das Oxyd schmolz und sublimirte in schönen glänzenden Krystallen, die netzförmig quer durch die Röhre anschossen.

Das Oxyd in größerer Menge in einer Porcellanröhre über Kohlenfeuer darzustellen, gelang nicht so gut. Mit Jodkalium und Stärke geprüft, zeigten die Krystalle sich frei von einer höheren Oxydationsstufe. 1,52045 Grm. von diesen Krystallen verloren nichts an ihrem Gewicht bei einer Temperatur von 110° C., und gaben mit Salpetersäure oxydirt 1,60385 Grm. antimonsaures Antimonoxyd; 100 SbO_4 enthalten also 94,8 SbO_3. Wir haben aber gefunden, daſs 79,266 Sb in 100 SbO_4 enthalten sind; darnach verhält sich der Sauerstoffgehalt des Antimonoxydes zu dem des antimonsauren Antimonoxydes wie 15,534:20,734 oder wie 3:4,004. Dieser Versuch bestätigt also vollkommen die Zusammensetzung, die gewöhnlich diesen Oxyden beigelegt wird[1]).

Diese in dem Laboratorium des Hrn. Prof. Bunsen angefangene Untersuchung veranlaſst mich, hier die Gele-

1) Wird aus dem obigen Versuche das Atomgewicht berechnet, so ergiebt sich dafür die Zahl 1523; er ist aber offenbar nicht dazu geeignet, das Aequivalent mit Genauigkeit zu bestimmen. Denn um daraus die aus den andern Bestimmungen abgeleitete Zahl 1529,2 zu bekommen, müſste das erhaltene SbO_4 1,6036 Grm. betragen, welche von der wirklich gefundenen Zahl 1,60385 Grm. um eine Quantität abweicht, welche kleiner ist als der wahrscheinliche Fehler der früheren Bestimmungen.

genheit nicht vorübergehen zu lassen, demselben meinen besten Dank für seinen mir gütig ertheilten Rath auszusprechen, so wie ich auch nicht umhin kann zu erwähnen, dafs ich ebenso Hrn. Sufsdorf, Prof. an der hiesigen Thierarzneischule, die Erlaubnifs verdanke, in seinem Laboratorium die Arbeit vollenden zu dürfen.

Nachtrag.

Nachdem das obige schon geschrieben war, wurde folgender Versuch gemacht, um das zu den Bestimmungen angewandte Antimon in Bezug auf seine Reinheit weiter zu prüfen.

Das Metall wurde aus dem bei den früheren Versuchen erhaltenen SbO_4 durch Glühen mit reiner Kohle wieder gewonnen, und, nach Umschmelzen mit SbO_4, in Königswasser gelöst, die Lösung mit Weinsäure versetzt, so dafs sie mit vielem Wasser verdünnt werden konnte, und durch Schwefelwasserstoffgas gefällt. Da die Weinsäure Spuren von Blei enthielt, wurde sie zuerst durch Auflösen in starkem Alkohol davon befreit. Das gut ausgewaschene Schwefelantimon wurde nach dem Trocknen in eine Kugelröhre gebracht, mit Wasserstoffgas reducirt, und das Metallkorn dreimal abwechselnd mit Chlorwasserstoffsäure gekocht und in Wasserstoffgas umgeschmolzen. Auf diese Weise erhielt ich über 3 Grm. Antimon, welches schwerlich mit irgend einem fremden Körper verunreinigt seyn konnte: 1,6723 Grm. davon gaben, mit Salpetersäure oxydirt, 2,1101 Grm. antimonsaures Antimonoxyd, von welcher letzteren Zahl noch 0,00025 Grm. als Mittel aus zwei Versuchen, für den von der Säure hinterlassenen Rückstand abzuziehen sind. Daraus ergiebt sich für das Atomgewicht die Zahl 1528,8, welche mit der früher gefundenen genügend übereinstimmt.

Dieser Versuch bestätigt also vollkommen die Zusammensetzung, welche diesen Oxyden gewöhnlich beigelegt wird.

Dresden, im Februar 1857.

VII. *Ueber Svanbergit und Beudantit;* *von H. Dauber.*

Svanbergit[1]).

Durchscheinende bis durchsichtige scharf ausgebildete Krystalle von der Farbe der brasilischen Topase, deren Form ein würfelähnliches stumpfes Rhomboëder $r = 100$ in Combination mit dem zweiten schärferen $4r = 3\bar{1}\bar{1}$ und anderen nicht sicher zu trennenden aber stets nur untergeordnet auftretenden Rhomboëdern derselben Ordnung zwischen r und $4r$. Nach der Endfläche sind die Krystalle deutlich spaltbar.

Messungen an 28 Kanten gaben den Polkantenwinkel rr' schwankend 88° 34' und 90° 10' im Mittel = 89° 24' und der wahrscheinliche Fehler dieses Resultats ist nach einem in der Folge zu erörternden Princip $2\frac{1}{2}'$. Schliefst man 5 Beobachtungen aus, welche unverhältnifsmäfsig grofse Abweichungen zeigen, so bleiben 23 Werthe zwischen den Gränzen 89° 6' und 89° 43', aus welchen

$rr' = 89° 25'$ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $1\frac{1}{2}'$

gefunden wird. Der Combinationskantenwinkel $100 . 3\bar{1}\bar{1}$ würde danach = 25° 30' seyn. Die Beobachtung ergab aber in 9 Fällen Werthe zwischen 25° 13' und 26° 34', deren Mittel = 25° 47'.

Beudantit[2]).

Dieses zuerst zu Horrhausen gefundene und von Lévy beschriebene Mineral ist kürzlich auch auf der Grube »schöne Aussicht« zu Montabaur im Nassauischen vorgekommen. Noch schönere Krystalle entdeckte Hr. Dr. Krantz

1) Vergl. Leonh. und Bronn Jahrb. 1855. 564.
2) Vergl. Kenngott, Uebers. d. Result. mineral. Forsch. 1850 und 51. Leonh. und Bronn Jahrb. 1855. 839. Dufrénoy, *Traité de min. II.* 542.

auf einer im letzten Sommer unternommenen Reise durch Irland zu Glandore County (Cork). Alle sind indeſs nur höchst selten zu Messungen tauglich und zeigen auch dann noch bedeutende Unterschiede. Ich fand den Winkel **1 0 0 . 0 0 1** (d. i. wie immer die Neigung der Normalen dieser Flächen)

an Krystallen	schwankend zwischen	im Mittel =
von Horrhausen	87° 44 und 89° 0′	88° 12′ I.
von Glandore Co.	87 47 » 89 33	88 42 II.
von Montabaur	87 35 » 89 53	88 51 III.

I. durch 4, II. durch 20, III. durch 16 Messungen an verschiedenen Kanten. Das arithmetische Mittel der Resultate aller 40 Messungen würde seyn

88° 42′ mit einem wahrscheinlichen Fehler von $4\frac{1}{2}'$. Leider fand sich keine Gelegenheit zu controlirenden Winkelbestimmungen, denn die Flächen des Hauptrhomboëders sind in der Nähe der Mittelkanten stets gekrümmt, wie auch Lévy bemerkt, und die sonst noch vorkommenden Flächen pflegen noch unvollkommener ausgebildet zu seyn.

Auſser dem Hauptrhomboëder beobachtete ich das erste schärfere $2r' = \bar{1}\,1\,1$ und die Combinationen $\mathbf{100.111} - \mathbf{100.\bar{1}11} - \mathbf{100.111.\bar{1}11} - \mathbf{100.\bar{7}55.\bar{3}22}$. Die spitzen Rhomboëder $2r'$, welche zu Montabaur besonders häufig sind, lassen sich ziemlich leicht nach der Endfläche spalten. Bei den würfelähnlichen gelang mir dieses nicht.

Aus Allem erkennt man eine groſse Annäherung an die krystallographischen Verhältnisse des Svanbergits, welche Beachtung verdient, weil die Resultate der bisherigen unvollkommenen chemischen Analysen ebenfalls gewisse Analogien bieten.

VIII. *Ueber die Zusammensetzung des Beudantits, von C. Rammelsberg.*

Nach den im Vorhergehenden mitgetheilten Angaben Dauber's besitzt der Beudantit die von Lévy angegebene Form, ein Rhomboëder mit dem Endkantenwinkel von 91° 18', welches mehrfach für einen Würfel gehalten, das Mineral selbst aber für Würfelerz erklärt wurde.

Percy fand in dem Beudantit von Horrhausen in zwei Versuchen:

	a.	*b.*
Schwefelsäure	12,31	12,35
Phosphorsäure	1,46	—
Arseniksäure	9,68	13,60
Bleioxyd	24,47	29,52
Eisenoxyd	42,46	37,65
Wasser	8,49	8,49
	98,87	101,61.

Von Hrn. Dr. Krantz erhielt ich etwas Beudantit von Cork in Irland, dessen kleine grüne Rhomboëder, theilweise mit einem rostfarbigen Ueberzuge bedeckt, gleich denen von Horrhausen auf einem braunschwarzen traubigen Brauneisenstein oder vielmehr Eisensinter aufsitzen. So interessant ihre nähere Untersuchung seyn würde, weil sie ohne Zweifel ein eigenthümliches Doppelsalz bilden, so lassen sie sich doch von ihrer Unterlage nicht ganz sondern, und geben deshalb nicht sehr übereinstimmende Resultate. Auch ist ihre Analyse nicht ohne Schwierigkeiten, da sie (Percy's Angabe entgegen) von Chlorwasserstoffsäuren nur schwer, von Salpetersäure fast gar nicht angegriffen werden, und die Menge des Materials überhaupt sehr gering ist. Auch von Kalilauge wird das Pulver nicht vollständig zersetzt, und das Aufschliefsen mit kohlensaurem Natron in der Hitze macht die Bestimmung des Bleis unsicher.

Beim Erhitzen an der Luft giebt der Beudantit saures Wasser, sonst aber nichts Flüchtiges, und wird roth. Vor dem Löthrohr ist er unschmelzbar, riecht aber nach schwefliger Säure und giebt auf Kohle einen gelblichen Beschlag; mit den Flüssen reagirt er auf Eisen und etwas Kupfer; mit Soda reducirt, liefert er eine schwarze Schlacke, einen gelben Beschlag und Bleikörner nebst Eisenflittern.

Kocht man das Pulver mit Wasser, so löst sich nichts auf, namentlich wird keine Schwefelsäure ausgezogen. Salpetersäure verhält sich ebenso. Chlorwasserstoffsäure greift beim Kochen das Pulver langsam an, die rothgelbe Auflösung enthält Schwefelsäure und Bleioxyd, und setzt beim Erkalten Chlorblei ab.

Kochende Kalilauge färbt das Pulver braunroth, löst aber kein Bleioxyd, wohl aber Phosphorsäure auf, wie ihr Verhalten zu Silbersalzen, Talkerdesalzen und molybdänsaurem Ammoniak beweist.

Das spec. Gew. der möglichst reinen Bruchstücke fand sich = 4,295.

Die Resultate verschiedener Versuche sind:

	1.	2.	3.	4.
Schwefelsäure	12,40	12,32	13,55	13,96
Phosphorsäure		8,00	9,73	8,21
Arseniksäure		0,21	0,37	0,10
Bleioxyd		20,35	22,98	27,57
Kupferoxyd			2,45	
Eisenoxyd		38,11	40,42	40,96
Wasser	9,77			(9,30)
				100.

Das Mittel von 3 und 4 ist:

			Sauerstoff.
Schwefelsäure	13,76		8,26
Phosphorsäure	8,97	5,02	5,10
Arseniksäure	0,24	0,08	
Bleioxyd	24,05	1,72	2,21
Kupferoxyd	2,45	0,49	
Eisenoxyd	40,69		12,21
Wasser	9,77		8,68
	99,93.		

Wenn sich die Sauerstoffmengen $= 9:5:2:12:9$ verhielten, so würde der Beudantit aus $4\dddot{\bar{\mathrm{Fe}}} + 2\dot{\mathrm{Pb}} + 3\dddot{\mathrm{S}} + \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 9\dot{\bar{\mathrm{H}}}$ bestehen, und jedenfalls eine sehr eigenthümliche Doppelverbindung seyn, die man

$$2\dot{\mathrm{Pb}}\dddot{\mathrm{S}} + \dddot{\bar{\mathrm{Fe}}}\dddot{\mathrm{S}} + \dddot{\bar{\mathrm{Fe}}}{}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 9\,\mathrm{aq},$$

oder

$$2\dot{\mathrm{Pb}}{}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + \dddot{\bar{\mathrm{Fe}}}{}^{3}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}} + 9\dddot{\bar{\mathrm{Fe}}}\dddot{\mathrm{S}} + 27\,\mathrm{aq}$$

schreiben könnte.

Percy's Analyse *a* nähert sich den obigen so ziemlich, nur ist Arseniksäure überwiegend. Ich habe jedoch auch aus dieser Varietät (von Horrhausen) durch qualitative Versuche nur Phosphorsäure mit Spuren von Arseniksäure erhalten.

Wenn nun auch über die wahre Zusammensetzung des Beudantits noch Zweifel bleiben, die sich erst mit Hülfe hinreichender Mengen reinen Materials beseitigen lassen werden, so ist doch so viel gewifs, dafs das Mineral eine eigenthümliche und neue Verbindung, nicht aber, wie Percy glaubt, ein Gemenge, etwa aus Bleivitriol und Würfelerz, ist.

IX. *Akustischer Wellen-Apparat; von O. Schulze,*

Orgelbauer zu Paulinenzell in Thüringen.

Der Apparat ist nach dem Princip der bekannten Wheatstone'schen oder Plücker-Fessel'schen Lichtwellenmaschine construirt und ist insofern eine Ergänzung derselben, als er die den Schallschwingungen eigenthümlichen Erscheinungen mit gleicher Vollständigkeit zu veranschaulichen sucht, wie jene es für die Lichtschwingungen thun. Originell ist ihm die Darstellung der longitudinalen Schwin-

gungen neben den transversalen und die Nachbildung der stehenden Wellen.

Die äufsere Einrichtung des Apparates und seine Handhabung ist folgende: Aus dem die Mechanik einschliefsenden Kasten (*kk* Fig. 4 Taf. VII) ragen vier Reihen Stahlnadeln mit weifsen, die schwingenden Elemente repräsentirenden Köpfchen heraus, zwei an der einen Längsseite und zwei über dem Deckel des Apparates. Die beiden seitlichen Reihen und die vordern über dem Deckel dienen zur Versinnlichung der transversalen Schwingungen. Zur anschaulichen Erklärung der Interferenz-Erscheinungen ist nämlich der schwingende Körper immer dreifach dargestellt, durch die beiden seitlichen Reihen in seinen imaginären, interferirenden, durch die dritte obere Reihe in seiner wirklichen Interferenz-Schwingungsbewegung. Die Köpfchen der vierten, obern, hintern Reihe ahmen die longitudinalen Schwingungen nach und bewegen sich immer entsprechend denen der dritten Reihe, so dafs die analogen transversalen und longitudinalen Wellenformen immer gleichzeitig neben einander übersehen und so mit einander verglichen und durch einander erklärt werden können. Durch einen zwischen gestellten Schirm kann man übrigens das eine System gegen das andere verdecken.

Die schwingende Bewegung der eben beschriebenen Extremitäten des Apparates werden durch Verschieben wellenförmig (nach einer Sinusoïde) ausgeschnittener Wellenleisten veranlafst, nur einer oder in der Regel zweier. Diese Wellenleisten werden auf zwei anderen, parallel liegenden, in Nuthen verschiebbaren Stücken befestigt, welche auf der einen Seite durch ein mit Klemmschrauben versehenes Querstück so miteinander verbunden werden können, dafs sie sich nur in gleicher Richtung verschieben lassen, oder zwischen welche auf der andern Seite ein gezahntes Rad eingesetzt wird (die Stücke sind mit Zahnstangen versehen), worauf die Stücke mit den Wellenleisten sich in entgegengesetzter Richtung verschieben — zur Darstellung der stehenden Wellen. — Dem Apparate ist eine Anzahl Wellen-

leisten, einfache und zusammengesetzte Wellen vorstellend, beigegeben.

Nach einer andern Construction des Apparates, zu welcher Hr. Prof. Lissajous in Paris bei Gelegenheit der dortigen Ausstellung 1855 (auf welcher das Erstlings-Exemplar des Apparates figurirte, auch beiläufig die silberne Medaille davon trug) die Veranlassung gab, wurden statt der zu verschiebenden Wellenleisten Wellenschrauben Fig. 5 Taf. VII angewandt, die um ihre Längsaxe (ll) gedreht werden. Die Schrauben sind aus einzelnen Scheiben zusammengesetzt, deren Querschnitt so construirt ist, daſs auf die Radien des Abscissenkreises die Ordinaten der verlangten Sinusoïde aufgetragen sind ($y=R+a\sin nx$). Durch drei gezahnte Räder am Kopfe des Apparates, von welchen zwei mitnehmende Stifte in die Wellenschrauben schicken, das dritte, mit einer Kurbel versehene, in die beiden ersten eingreifende, als Handhabe dient, können die Schrauben in gleicher oder — nach Umsetzung der gezahnten Räder, so daſs das Kurbelrad nur das eine der erstgenannten und dieses das zweite mitnimmt — in entgegengesetzter Richtung gedreht werden. Die Construction ist viel schwieriger und kostbarer als die vorher beschriebene, hat aber den groſsen Vorzug, daſs die bei ihr erzeugte Wellenbewegung eine continuirliche, immer in derselben Richtung sich fortsetzende ist, während bei den Wellenleisten die Richtung wechselt, sowie man sie hin- oder zurückschiebt.

Die Versuche, welche man mit dem Apparate anstellen kann, sind übrigens bei beiden Constructionen die nämlichen und zwar kann man ihn brauchen zur Demonstration:

1) Der Entstehung und Fortpflanzung einer einfachen Welle;
2) der Interferenz zweier einfacher Wellen — bei gleichen oder ungleichen Wellenlängen — ohne Gang-Unterschied oder mit beliebigem Gang-Unterschied;
3) der Interferenz einer zusammengesetzten Welle (aus zwei oder mehr einfachen) mit einer einfachen oder wieder einer zusammengesetzten Welle;

4) der Interferenz einer einfachen Welle mit ihrer Reflexwelle; Bildung der stehenden einfachen Wellen, der Schwingungsknoten, u. s. w.
5) der Interferenz einer zusammengesetzten Welle mit ihrer Reflexwelle; — stehende zusammengesetzte Wellen mit festen und beweglichen Schwingungsknoten zur Erklärung der Aliquot-Töne.

Die Interferenzwellen werden immer in der Fortpflanzung begriffen, dargestellt; zugleich übersieht man, wie bemerkt, die zur Interferenz kommenden primären Wellen. Sehr schön ist unter Andern der Versuch der Interferenz zweier einfachen Wellen von gleicher Wellenlänge bei einem Gang-Unterschiede von $\frac{1}{2}$ Welle. Während man durch die beiden seitlichen Nadelreihen die zwei gleichen Wellen sich fortpflanzen sieht, aber so, dafs je zwei über einander liegende Köpfchen immer nach entgegengesetzten Richtungen schwingen, bleiben die Köpfchen der beiden Nadelreihen über dem Deckel in vollständiger Ruhe. Bei einem Gang-Unterschied von $\frac{1}{4}$ Welle hat die transversale Interferenzwelle eine Höhe, welche der halben Summe der Höhen der beiden primären gleich kommt, und der Wellenberg der Interferenzwelle liegt in der Mitte zwischen den Wellenbergen der letztere. Wenn gar kein Gang-Unterschied stattfindet, so erreicht die Interferenzwelle die ganze Summe der Höhen der primären, und alle drei Wellen liegen ganz parallel über einander. Die Verdünnungen und Verdichtungen der longitudinalen Wellen sind im letzteren Falle noch einmal so auffallend als im vorhergehenden. Es sey hier übrigens bemerkt, dafs die Verdünnungen und Verdichtungen der longitudinalen Wellen nicht, wie man gewöhnlich sagt, den Wellenbergen und Wellenthälern entsprechen, sondern dafs sie vielmehr immer den Nullpunkten dieser gegenüberliegen, so dafs man also besser sagt: die Verdünnungen und Verdichtungen entsprechen der aufsteigenden und absteigenden Welle, von deren Steilheit ihre Intensität abhängt.

Bei der Interferenz zweier Wellen von ungleicher Wel-

lenlänge ist in der Construction der Wellenleisten resp. Wellenschrauben darauf Bedacht genommen, dafs sie Tönen von gleicher Intensität entsprechen, d. h. dafs die Höhen der transversalen Wellen sich zu einander verhalten wie ihre Längen. Das letzte folgt aus einer einfachen Betrachtung, wenn man annimmt, dafs die Intensität zweier Töne gleich ist, wenn die schwingenden Theilchen gleiche Endgeschwindigkeiten erreichen. Der Apparat macht auf dieses Gesetz auch durch die longitudinalen Wellen aufmerksam, indem sich zeigt, dafs die Verdünnungen und Verdichtungen zweier Wellen von ungleichen Wellenlängen nur gleich ausfallen, wenn die Höhen der transversalen sich, wie angeführt, verhalten. Durch diese Interferenz-Versuche sollen eigentlich die Combinationstöne erklärt werden; man ist aber nicht im Stande, aus den Darstellungen des Apparates die wirklich beobachteten Erscheinungen herauszulesen. Man bekommt eine periodische Folge steilerer und flächerer transversaler Wellen, stärkerer und schwächerer Verdünnungen und Verdichtungen, aber in solchen Intervallen, dafs sie weder den primären Tönen, noch den in der Natur beobachteten Combinationstönen entsprechen. Insofern sind die Darstellungen des Apparates indefs gerade in Uebereinstimmung mit der von Hr. Helmholtz neulich aufgestellten Theorie der Combinationstöne, indem sie zeigen, dafs aus den unmittelbaren Eindrücken der zusammengesetzten Wellen auf das Ohr die Combinationstöne nicht abgeleitet werden können, dafs vielmehr eine Zerlegung derselben in eine Reihe einfacherer Impulse angenommen werden mufs; die positiven Ergebnisse der Untersuchungen des Hrn. Helmholtz sind freilich zu complicirt, als dafs sie auf mechanischem Wege versinnlicht werden könnten. Der Apparat zeigt dagegen — was auch von Hrn. Helmholtz angedeutet wurde — dafs unendlich viele Fälle der Interferenz zweier Wellen von ungleicher Wellenlänge möglich sind, von welchen jeder eine andere Interferenzwelle liefert, gewissermafsen entsprechend den verschiedenen Interferenzwellen aus zwei gleichen Wel-

len bei Position eines verschiedenen Gang-Unterschiedes. Haben wir nämlich beispielsweise zwei Wellen, deren Längen sich verhalten wie 3:2, so treffen alle zwei Wellenlängen der einen und alle drei Wellenlängen der andern nur einmal in gleichen Schwingungsphasen zusammen. Diese übereinstimmende Phase kann aber eine ganz beliebige seyn zwischen dem Hin- und Hergange einer Schwingung, und mit jeder Aenderung entsteht eine andere Interferenzwelle. Aendert sich die übereinstimmende Phase gerade um $\frac{1}{2}$ Welle, treffen z. B. in den beiden primären Wellen einmal die Nullpunkte der je zweiten und dritten aufsteigenden, ein anderes Mal dagegen die Nullpunkte der je zweiten und dritten absteigenden Welle zusammen, so ist in den hieraus folgenden Interferenzwellen Alles umgekehrt oder wie + und — zu einander; wo in der einen eine aufsteigende Welle war, ist in der andern eine absteigende, wo eine Verdünnung war, ist eine Verdichtung. Zu jeder aus zwei einfachen Wellen ungleicher Wellenlänge möglichen Interferenzwelle giebt es eine Gegen-Interferenzwelle, die die Umkehr jener ist.

Wenn man zwei Interferenzwellen, die Gegenwellen zu einander sind, im Apparate wieder combinirt und zur Interferenz bringt, so heben sie sich in einem bestimmten Falle auf, wie zwei gleiche einfache Wellen bei einem Gang-Unterschiede von $\frac{1}{2}$ Welle: in der That ist es auch derselbe Vorgang, nur für zwei Mal zwei gleiche einfache Wellen zugleich erfolgend. Zwei Gegen-Interferenzwellen oder auch zwei gleiche Interferenzwellen können aber auch so combinirt werden, dafs nur für eine der sie constituirenden einfachen ein Gang-Unterschied von $\frac{1}{2}$ Welle hergestellt ist: dann hebt diese sich auf und als Resultat der Interferenz bleibt die andere einfache Welle übrig. Dahingestellt, ob diesen Versuchen natürliche Vorgänge entsprechen, kann man sich derselben bedienen, um zu zeigen, dafs die angewandten Wellenleisten, resp. Wellenschrauben, die man noch zu später zu erwähnenden Versuchen über die Entstehung der stehenden Wellen braucht,

wirklich aus zwei bestimmten einfachen Wellen construirt sind. Wenn man zwei, verschiedenen primären Wellen angehörende Interferenzwellen combinirt, so erhält man zusammengesetzte Wellen, die der Interferenz von drei, vier oder mehr einfachen Tönen entsprechen, z. B. denen des Dreiklanges.

Nach Einsetzung des gezahnten Rades zwischen die Zahnstangen der beiden verschiebbaren Stücke, resp. nach Umsetzung der gezahnten Räder des Schrauben-Apparates in der Eingangs erwähnten Weise, zeigen die Köpfchen der seitlichen Reihen die eine die fortschreitende, die andere die reflectirte Welle, aus deren Interferenz die stehende transversale und stehende longitudinale Welle über dem Deckel des Apparates auftreten. Bei Anwendung von zwei gleichen einfachen Wellen erhält man die stehende einfache Welle; bei Anwendung von zwei gleichen zusammengesetzten Wellen die stehende zusammengesetzte Welle. Bei der ersteren sind die Schwingungsknoten feste, bei der letztern erkennt man, wie der zwischen zwei Knoten schwingende Theil durch neue Schwingungsknoten sich weiter theilt und um die letztere noch besonders schwingt; die neuen Schwingungknoten sind aber keine festen, sondern schwingen selbst auf der Hauptwelle mit.

Diefs sind die Versuche, welche sich mit dem Apparat anstellen lassen, und die denselben, wie ich glaube, zu einem instructiven Hülfmittel des Unterrichtes in der akustischen Wellenlehre machen. Die innere Construction ist einfach und so eingerichtet, dafs man in wenigen Minuten den ganzen Apparat auseinandernehmen und wieder zusammensetzen kann. Die Apparate werden verfertigt bei Johann Fr. Schulze & Söhne, Orgelbauer in Paulinenzelle in Thüringen. Preis 60 bis 100 Thlr., einfachere Apparate für Schulen 40 Thlr.

X. *Ueber die Ursache des Kupferniederschlages auf die Thonzelle der Daniell'schen Kette, und über dessen Verhütung; von Francis Place.*

Es ist eine bekannte Sache, dafs bei anhaltendem Gebrauche Daniell'scher Ketten die dem Kupfer zugewandte Seite der Thonzelle sich mit compactem, metallischem Kupfer bekleidet. Man findet bei genauerer Betrachtung, dafs an den bekleideten Stellen die Thonzelle gänzlich durchwachsen ist, und hierauf beruhen zwei wesentliche Uebelstände, welche durch diese Bekleidung hervorgerufen werden: erstlich wird die Thonzelle an den betreffenden Stellen brüchig, was so weit geht, dafs deren unterer Theil von der Durchwucherung abgedrängt wird und abfällt; zweitens wird durch die durchwuchernden metallischen Fäden eine leitende Brücke vom Zinke zum Kupfer gebaut, welche (sobald eine besonders vorragende Spitze der Bekleidung den Kupfercylinder berührt) als eine so gute Nebenschliefsung wirkt, dafs die verlangte Wirkung des Elementes im gegebenen Schliefsungsbogen dagegen, so gut wie gänzlich, verschwindet. Im letztgenannten Falle findet natürlich ein ununterbrochener höchst bedeutender Zinkverbrauch statt, dem man nur durch schleunige Entfernung der schadhaften Thonzelle begegnen kann; und um so gefährlicher ist derselbe Fall, als er oft eintritt, ohne dafs man eine Ahnung davon hat. Will man dann in einigen Tagen die gedachte Kette benutzen, so findet man daran Wirkungslosigkeit und den angerichteten Schaden. — Nachdem mir die beiden beschriebenen Uebelstände so oft begegnet waren, dafs ich deren Ursache genügend erkannt hatte, sah ich die unbedingte Nothwendigkeit ein, den Kupferniederschlag zu verhüten. — Während ich mich angelegentlich bei Chemikern, Physikern, Telegraphen-Beamten etc. erkundigte, ob man ein Mittel hiezu kenne, hörte ich öfters die seltsame Meinung: der Niederschlag müsse

seyn, er bilde — gleich dem Hauptniederschlag auf den Kupfercylinder — einen wesentlichen Theil zur Erhaltung der Constanz der Kette, ihn verhüten heifse den Strom schwächen. Es überraschte mich, wie ungemein verbreitet diese Meinung ist, und da ich bei dieser Gelegenheit ersah, dafs man das von mir gewünschte Mittel *nicht* kenne, so dürfte vielleicht das Folgende dem einen oder dem anderen theilweise neu seyn.

1) Die Kupferbekleidung der Thonzelle ist *nicht* ein Theil des die Polarisation verhütenden Kupferniederschlages, denn während das Voltameter 1862 Kubikcentimeter Knallgas entbindet (1 Grm. Wasser zersetzt) nimmt das Gewicht des Kupfercylinders um die vollen aequivalenten 3,518 Grm. zu, mag dabei auf die Thonzelle wenig oder viel (0 bis sogar 20 Grm.) Kupfer abgelagert seyn.

2) Die Kupferbekleidung ist auch kein sekundäres Stromproduct, denn man kann Tage lang einen kräftigen Strom erhalten, ohne dafs sich eine sichtbare Spur von ihr zeigt, während man andrerseits an ungeschlossenen und nie geschlossen gewesenen Ketten in einigen Tagen 10 bis 30 Grm. Bekleidung erhalten kann. — Die in Rede stehende Bekleidung hat also mit der galvanischen Thätigkeit der Kette überhaupt gar nicht das Geringste zu schaffen.

3) Füllt man die Kette auf die übliche Art mit den Flüssigkeiten, stellt aber die Kupfer und Zinkcylinder nicht hinein, so bleibt die Bekleidung aus, sie entsteht also nicht durch eine Thätigkeit beider Flüssigkeiten auf einander; sie bleibt ferner aus, wenn man auch den Kupfercylinder einsetzt, sie tritt aber nach einigen Tagen ein, wenn man den Zinkblock einstellt, dieser ist also wesentlich erforderlich.

4) Stellt man einen wohl amalgamirten Zinkblock in verdünnte Schwefelsäure von der gewöhnlichen Concentration (5 bis 20 Proc. nach Gewicht), so ist der chemische Angriff wohl sehr verringert, aber niemals ver-

nichtet. Bekanntlich löst sich ein Gemenge von Zink und Blei, Zink und Eisen, Mangan, Kadmium etc. nicht auf, sondern nur das Zink wird als Zinkvitriol gelöst, während die beigemengten Stoffe, Eisen, Blei, Mangan, Kadmium etc. metallisch zu Boden fallen. Nun ist das im Handel vorkommende und zu galvanischen Erregungen angewandte Zink stets mehr oder weniger mit diesen Stoffen, namentlich Eisen, verunreinigt. In Folge hievon bekleidet sich bald das in der Säure stehende Zink mit einer grauen losen Schicht, die wir vorläufig als » Zinkschlamm « bezeichnen wollen, und die eben aus den genannten metallischen Stoffen besteht.

5) Hat sich der Zinkschlamm reichlicher angehäuft, so sinkt er zu Boden, so dafs der Zinkblock öfters mehr als 1 Centimeter tief in ihm steht. — Auch kommt es durch schräge Stellung oder Bewegung des Zinkblockes bald dahin, dafs gröfsere oder geringere Quantitäten Zinkschlamm an der Wand der Thonzelle hängen bleiben.

6) Die Wand der Thonzelle ist nach längerer Zusammenstellung der Kette stets von Kupfervitriollösung durchzogen. An der Wand der Thonzelle (*Tz*) Fig. 10 Taf. VII hänge nun in der Säure (*S*) eine Quantität Zinkschlamm, so wird dieser auf die bekannte Art (gerade wie ein in Kupfervitriol getauchter Eisendraht) auf der Thonzellenseite Kupfer reduciren. Die so gebildete Kupferschicht (|) berührt direct den metallischen Zinkschlamm (*Z*), letzterer steht in verdünnter Schwefelsäure, erstere in Kupfervitriollösung (von der die Wand durchzogen ist), man hat ein kleines Daniell'sches Element in schönster Form, die constanten und ziemlich kräftigen Ströme (in der Figur durch kreisrunde Pfeile angegeben) verdicken in der bekannten Art die Kupferschicht, die auf diese Art, in Fäden den Gängen in der Thonwand folgend, diese durchwächst, um sich aufsen frei und massenhaft auszubreiten.

7) Demgemäfs beginnt die Durchwachsung stets an der dem Zinke zugewandten Seite, wie man sich leicht überzeugt, wenn man sie unterbricht, noch ehe sie vollendet ist.

8) Die Nothwendigkeit des Zinkes (3) verwandelt sich mithin in die Nothwendigkeit des Zinkschlammes. In der That, als ich die Flüssigkeiten in gewohnter Weise einfüllte, beide Metalle fortliefs, und in die Säure etwas früher gebildeten Zinkschlamm that, denselben auch an den Wänden in regelmäfsigen Figuren vertheilte, hatte ich schon 10 Stunden später den Kupferbeschlag ganz entsprechend an der Aufsenseite der Zelle.

9) Zu einer vollständigen Erklärung der Bekleidung sind also folgende zwei Bedingungen nothwendig und ausreichend:

A) Anhaften von Zinkschlamm an der Wand der Thonzelle.

B) Durchzogenseyn der Thonzelle durch Kupfervitriollösung.

10) Verhindert man eine dieser Bedingungen, so verhindert man auch die Bekleidung. Die *Bildung* des Zinkschlammes kann wohl nicht leicht auf eine praktisch brauchbare Art umgangen werden, allein das *Anhaften* läfst sich recht wohl vermeiden. Mein erstes Geschäft mit einer neuen Thonzelle ist, dafs ich sie über der Spirituslampe erwärme, 1 Grm. Wachs in ihr schmelze und dieses durch passendes Neigen und Schwanken über den Boden und etwa 5 Millimeter hoch an den Wänden ausbreite; hier ist die Lieblingsstelle der Bekleidung. Alles Auftragen von Firnifs ist nicht so gut (dieser Ueberzug hat stets Risse, durch welche die Durchwucherung hindurchsetzt; Wachs aber dringt in alle Gänge und bewirkt eine wahrhafte Verstopfung derselben), jedenfalls aber gänzlich zwecklos, wenn es von *aufsen* erfolgt. Sodann sehe man darauf,

dafs die untere Fläche des Zinkblockes[1]) eben und senkrecht auf dessen Axe sey, so dafs er frei und gerade mitten in der Zelle feststehe. Den entstehenden Zinkschlamm nehme ich alle 2 bis 3 Tage mit einer Blechkratze (*B*) Fig. 11 Taf. VII ab, die ein 15 Cent. langes, unten 1 Cent. weit rechtwinklich gebogenes Eisenblech ist. Man verwendet dabei Sorgfalt darauf, nicht an die Thonzelle zu streichen. Der wenige niederfallende Schlamm wird vom Wachse unschädlich gemacht.

Führt man diefs mit Sorgfalt und Sauberkeit aus, so ist die erste Bedingung (9*A*) vermieden, und die Bekleidung bleibt aus.

11) Obgleich die Verhinderung dieser Einen Bedingung vollständig genügt, so ist es doch leicht, auch der Bedingung (*B*) etwas entgegenzuwirken. Giefst man rasch nach einander Säure und Kupfervitriollösung in die Kette, so ist das sehr unvortheilhaft. Die Säure durchdringt wegen ihrer bedeutenderen Zähheit nur langsam die Zelle, das mittlerweile eingegossene Kupfervitriol kommt ihr weit rascher entgegen, und fast die ganze Wand ist mit letzterem durchzogen. Ich giefse die Säure 4 bis 5 Stunden vor der Kupfervitriollösung ein, dann ist die ganze Wand von *Säure* durchzogen. Hierdurch ist der Lösung der Eintritt schon sehr erschwert, wozu noch die bekannte Ueberführung (vergl. dies. Ann. Bd. 99, S. 177 ff., wo auch das Nähere über die ebenerwähnte Zähheit zu finden ist) tritt, so dafs bei stetem Gebrauch der Kette alle Eindringungs-Versuche der Lösung zurückgeschlagen werden. Hierin liegt auch der Grund, dafs gerade

1) Mit grofsem Vortheile bediene ich mich, statt der lästigen Hohlcylinder, massiver Zinkblöcke Fig. 12 Taf. VII, die bei 10 Cent. Höhe und 200 Quadratcent. Fläche ein Gewicht von 700 Grm. haben. Die Amalgamation dauert wenige Sekunden. Alle zur Daniell'schen Kette gehörigen Stücke, diese Blöcke und vortreffliche Thonzellen, liefert mir der hiesige Mechaniker, Hr. Meifsner, sehr gut.

bei geöffneter Kette die Bekleidung häufiger und schneller eintritt, als bei geschlossener. Man begreift ferner den Vortheil bei *sehr* lange andauerndem Gebrauche der Kette, dann und wann eine neue Thonzelle einzusetzen und die alte (nun doch durchzogene) auszuspülen; überhaupt ist das Ausspülen nöthig und noch wirksamer ist tagelanges Stehenlassen der Zelle voll Brunnenwasser, das man so oft durch reines ersetzt, als es blau-grün und trübe wird.

12) Seit zwei Monaten hat sich bei dieser Vorsicht (10, 11) noch keine Spur einer Bekleidung wieder bei mir gebildet, obschon ich 1 bis 4 Elemente stets in Thätigkeit habe, und die Kupfercylinder seitdem wenigstens 40 bis 50 Grm. schwerer geworden sind. Ich hätte in der Zeit früher mindestens ebenso viel Kupfer auf die Zellen bekommen, was ein nutzloser Verbrauch von nahezu $\frac{1}{2}$ Pfund Kupfervitriol wäre, und sicher 5 bis 6 Zellen zerstört hätte.

Sollte einem Physiker, oder irgend Jemandem, der — gleich mir — die Daniell'sche Kette der starken Grove'schen oder Bunsen'schen weit vorzieht, dieser Aufsatz nur ein Zehntheil so willkommen seyn, als er mir es vor Jahresfrist gewesen wäre, so würde mir diefs die lebhafteste Freude bereiten.

Berlin den 19. Februar 1857.

XI. *Ueber den mittleren Barometerstand in verschiedenen Breiten; von F. Vettin.*

Läfst man in einem Glaskasten mit Rauch gemischte Luft circuliren, so fällt sogleich eine Erscheinung, auf die ich schon früher[1]) aufmerksam gemacht habe, in die Augen, dafs nämlich die Luft, nachdem sie aufgestiegen, von der

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 99.

Deckplatte abprallend sich zuerst abwärts bewegt und darauf allmählig aufsteigt bis dahin, wo sie herabsinkt, dann, nachdem sie herabgesunken von der Bodenplatte abprallend, aufsteigt und schräg abwärts ihren Weg fortsetzt, bis zu der Gegend, wo sie sich wieder erhebt, um von Neuem ihre Circulation zu beginnen.

Bläst man Rauch in den Kasten, wartet so lange, bis derselbe sich auf die Bodenplatte gelagert, und bewirkt darauf eine Circulation, so bemerkt man, dafs, während dieselbe schon im Gange ist, der aufserhalb der beschriebenen Bahn auf den Boden befindliche Rauch bei *a* und *c* Fig. 6 Taf. VII anfangs noch ruhig in seiner Lage verbleibt und erst nach Verlauf einiger Zeit anfängt sich in Bewegung zu setzen um so eher, je näher er an der Bahn gelegen. Die Luft unterhalb dieser Bahn wird also gleichsam nur als träge Masse mit fort gezogen. Die Gegend der gröfsten Erhebung des unteren Stromes liegt bei diesem Versuch nahe der Gegend, wo die Luft herabsinkt (bei *a* Fig. 6).

Etwas anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn man statt des parallelepipedischen Kastens einen Kasten nimmt mit dreieckiger Grundfläche; bewirkt man in einem solchen die Circulation so, dafs der aufsteigende Luftstrom am breiten Ende entsteht, so gelangt der obere Strom aus gröfseren Räumen in immer kleinere, und der untere aus kleinen in gröfsere, wie diefs bei der Circulation zwischen Aequator und Pol stattfindet.

Hiebei zeigt sich nun, dafs sehr bald, nachdem die Luft aufgestiegen, ein Theil derselben, der dem unteren Strom zunächst gelegen, auf der Oberfläche des letzteren wieder zurückläuft, und in dem Maafse wie der obere Strom in dem sich verengenden Raum fortschreitet, sinken an seiner unteren Seite immer neue Theile Luft herab, um auf der Oberfläche des unteren Stromes zurückzufliefsen; so geht es fort bis zum schmalen Ende des Kastens, wo alsdann der letzte Rest der oberen Strömung bis auf die Bodenplatte herabsinkt, etwa so, wie diefs in Fig. 7 Taf. VII

dargestellt ist. Die horizontale Bewegung der Luft ist mithin da, wo der Kasten enger wird, nicht merklich geschwinder, als da, wo er weiter ist. Die Gegend der höchsten Erhebung des unteren Stromes, rückt hierbei weiter vom Ende der Circulation ab, etwa bis zur Mitte derselben (*a* Fig. 7 Taf. VII), indem das steile Aufsteigen der zuletzt herabsinkenden Lufttheilchen verhindert wird durch die vorher herabfallenden; die Erhebung wird daher überhaupt eine geringere.

Durch diesen Versuch gewinnt man eine Anschauung von der Art, wie die Luft zwischen den weiten Aequatorial- und engen Polar-Gegenden circulirt; ein Theil der am Aequator aufsteigenden Luft wird bald nach seinem in die Höhe Steigen, nachdem er nur eine kurze Strecke polwärts zurückgelegt, wieder zum Aequator zurückfliefsen, und in dem Maafse, wie die Aequatorialluft bei ihrem Vorschreiten zum Pol in engere Räume gelangt, werden an ihrer unteren Seite Luftmassen herabsinken, um auf der Oberfläche des Polarstromes zum Aequator zurückzukehren, bis endlich der Rest des Aequatorialstromes in der Nähe des Poles, auf die Erdoberfläche herabsinkend, den gröfsten Kreislauf vollbringt. Dabei werden sich die herabgesunkenen Luftmassen, wie diefs der Versuch im Kleinen zeigt, durch Reflexion von der Erdoberfläche während ihres weiteren Vordringens gegen den Aequator zu etwas erheben und nachdem sie etwa gegen die Mitte der Circulation hin die gröfste Höhe erreicht, abwärts fliefsend denselben erreichen, um daselbst durch die Wärme genöthigt wiederum aufzusteigen. Die Gränze der beiden übereinander wogenden Luftmeere bildet hiernach keine der Erdoberfläche parallele oder gegen sie gleichmäfsig geneigte Fläche, sondern vom Pol an gerechnet senkt sie sich zuerst (von *c* nach *b* Fig. 8) steigt darauf an, erreicht in mittleren Breiten die gröfste Höhe (bei *a* Fig. 3) und senkt sich von da ab wiederum bis zum Aequator (nach *d* Fig. 8).

In derselben Weise nun, wie das Auf- und Abwogen

der Gränzfläche zwischen dem oberen und unteren Luftmeere ein Steigen und Fallen des Barometers hervorbringt [1]), wird auch der mittlere Barometerstand da, wo die Gränzfläche höher gelegen, ein höherer, wo sie sich der Erdoberfläche nähert, ein tieferer seyn; derselbe mufs also vom Pol nach dem Aequator zu anfangs abnehmen, darauf wachsen, etwa in mittleren Breiten ein Maximum erreichen und von da ab bis zum Aequator wiederum geringer werden.

Es kam darauf an, hiemit die bereits vorhandenen zahlreichen Beobachtungen mittlerer auf 0° und Meeresniveau reducirter Barometerstände in verschiedenen Breiten zu vergleichen. Ich habe hierzu die Angaben in Gehler's physikalischem Wörterbuch, Leipzig, Bd. VI, S. 1939, benutzt.

Das Mittel der mittleren Barometerstände für die Gegend innerhalb der ersten 10 Grade nördlicher Breite beträgt hiernach 336''',3 (vier Beobachtungsorte in der Nähe des Aequators und in Christianborg).

Für die Gegend zwischen dem 10. und 20. Grade nördlicher Breite 336''',6 (Beobachtungsorte: Cumana, Guayra, Madras, Puhna, St. Thomas).

Zwischen 20° und 30° nördlicher Breite 337''',7 (Beobachtungsorte: Macao, Calcutta, Havanna, Bancorah, Gran Canaria, Teneriffa.

Zwischen 30° und 40° nördlicher Breite gleich 337''',9 (Beobachtungsorte: Cairo, Missisippi, Madeira, Tripolis, Malta, Palermo, Cagliari).

Zwischen 40° und 50° = 338,0''' (Beobachtungsorte: Neapel, Oleron, Marseille, Nizza, Florenz, Avignon, Bologne, Cheissac, Padua, Fort Vancouver, Triest, Rochelle, Lusson, Olonne, Nantes, Brest, Strasburg, St. Malo, Paris, Mannheim, Dieppe.)

Zwischen 50° und 60° = 336''',6 (Beobachtungsorte: Brüssel, Middelburg, London, Delfft, P. Paulshafen, Manchester, Altona, Bützow, Stralsund, Kendal, Danzig, Kesswick, Königsberg, Apenrade, Kopenhagen, Colinton House,

1) Pogg. Ann. Bd. 100, S. 100.

Canaan Cottage, Edinburg, Clunie, Kinfauns-Castle, Sitka, Spydberg, Stockholm, Christiania, Petersburg).

Zwischen 60° und 70° = 324''',5 (Beobachtungsorte: Frederikshaab, Reikiavig, Gothaab, Eyafiord, Winterinsel, Godhavn, Igloolik, Felix Harbour).

Zwischen 70° und 80° = 336''',0 (Beobachtungsorte: Sibirien, Upernavik, Fort Bowen, Melville Insel, Spitzbergen).

Die angeführten Werthe in Fig. 9 Taf. VII graphisch verzeichnet, ergeben, dafs der mittlere Barometerstand vom Pol an bis zur Gegend zwischen 60° und 70° nördlicher Breite *ab*nimmt, darauf wieder wächst, zwischen 40° und 50° das Maximum erreicht und demnächst bis zum Aequator hin wieder abnimmt; sie bestätigen demnach das oben Gesagte und lassen einen Vorgang im Grofsen erkennen, von dem das erwähnte Experiment im Kleinen eine deutliche Anschauung gewährt.

XII. *Ueber einige elektrische Erscheinungen in den Vereinigten Staaten; von E. Loomis*[1]),

Professor in New-York.

Luftelektricität ist in den Vereinigten Staaten in sehr reichem Maafse vorhanden, und bewirkt oft merkwürdigere Erscheinungen als in dem gröfsten Theile von Europa, besonders in England und Deutschland, vorkommen. Diese Erscheinungen sind nicht auf eine einzelne Jahreszeit beschränkt, sondern haben nur im Sommer eine andere Gestalt als im Winter.

1) Dieser Aufsatz wurde mir von dem Hrn. Verfasser, der sich längere Zeit in Berlin aufhielt, in deutscher Sprache übergeben; einen kürzeren über denselben Gegenstand veröffentlichte er früher in Silliman's Journ. Ser. II, Bd. X, S. 321. P.

Im Sommer zeigt sich die freie Elektricität hauptsächlich bei Gewittern unter der Form von Blitzen, und diese Erscheinungen gehören oft zu den erhabensten und auffallendsten, welche irgendwo in der Welt gesehen werden.

Die Telegraphendrähte sind sehr empfindlich gegen ein nahendes Gewitter; oft werden sie durch die Wirkung eines Gewitters elektrisch, welches so entfernt ist, dafs weder Donner gehört, noch Blitz gesehen wird. Unter solchen Umständen bin ich oft in einer Telegraphenstube gewesen und habe meinen eigenen Körper in die Kette gebracht, indem ich mit der einen Hand einen Telegraphendraht ergriff und mit der andern einen Draht, der mit der Erde verbunden war. Häufig bekommt man einen stechenden Stofs in den Armen und bisweilen durch die Brust. Der Stofs ist scharf und schmerzhaft, auch wenn man, bei gegenseitiger sehr grofser Näherung der beiden Drähte, kaum den kleinsten Funken aus ihnen erhalten kann. Wenn die elektrische Wolke nahe ist, sind solche Versuche gefährlich. Wenn während des Vorübergangs eines Gewitters der telegraphische Apparat dauernd in Verbindung mit den langen Leitungsdrähten bleibt, werden die dünnen Drähte der Elektromagnete fast immer geschmolzen und die Magnete dadurch unbrauchbar gemacht. Zuweilen kommt in den Telegraphenstuben eine Explosion vor, welche dicke Drähte schmilzt und das Leben der Anwesenden in Gefahr bringt [1]).

Ein schwacher Strom atmosphärischer Elektricität in den Telegraphendrähten hat dieselbe Wirkung wie der Strom einer galvanischen Batterie; er macht einen Punkt im Telegraphen-Register. Wenn in der Nähe der Telegraphenlinie ein Gewitter stattfindet, kommen diese Punkte häufig vor und da sie zwischen den Punkten der Telegraphisten auftreten, machen sie das Schreiben undeutlich, oft unleserlich. In der Regel werden dadurch die Telegraphisten genöthigt ihre Arbeit abzubrechen.

1) Aehnliche Erfahrungen, so wie einige der folgenden, sind bekanntlich auch mehrfach bei uns in Europa gemacht. P.

Das Nordlicht wird auch im Sommer oft in den Vereinigten Staaten gesehen, aber wegen der langen Dämmerung erscheint es im Sommer selten mit dem Glanz wie im Winter.

In den Vereinigten Staaten kommen Gewitter im Winter sehr selten vor; doch sind sie auch in dieser Jahreszeit nicht ganz unbekannt. Mitten im Winter erhebt sich zuweilen, nach einer Reihe aufserordentlich warmer Tage, plötzlich ein starker Wind aus Westen, begleitet von einem Regengufs, während dessen man mehre Blitzstrahlen mit Donner bemerkt. Auf einen solchen Regengufs folgt immer ein starkes und plötzliches Sinken der Temperatur.

Während aber im Winter elektrische Ausbrüche in Gestalt von Blitzen selten vorkommen, werden andere elektrische Erscheinungen, hervorgebracht durch das Auftreten von freier Elektricität auf beinahe allen frei stehenden und gut isolirten Körpern, fast täglich wahrgenommen. Diese freie Elektricität ist besonders bemerkenswerth an den Kleidern und Haaren des menschlichen Körpers. Während der kalten Wintermonate zeigt sich das menschliche Haar in der Regel elektrisch, besonders wenn es mit einem engen Kamm gekämmt wird. Dabei sieht man oft die kleinen Haare sich aufrichten, und je länger man sie glatt zu kämmen sucht, desto widerspenstiger erweisen sie sich. Wenn man ihnen einen Finger nähert, wenden sie sich diesem zu, wie eine Locke trocknen Haares, die mit dem Conductor einer Elektrisirmaschine verbunden ist. In solchen Fällen giebt es nur ein Hülfsmittel; man mufs die Haare ganz nafs machen, dann bleiben sie ruhig in ihrer Lage.

Während derselben Jahreszeit werden alle wollenen Kleider sehr mit freier Elektricität beladen. Besonders findet man, dafs die Beinkleider, meistens nahe bei den Füfsen, schwebende Staubtheilchen, Härchen u. s. w. anziehen, und es ist unmöglich sie durch Bürsten zu reinigen. Je länger man bürstet, desto mehr bedecken sich die Kleider mit Staub und Haaren; nur ein nasser Schwamm ver-

mag sie zu reinigen. Des Nachts, wenn man seine Beinkleider ablegt, hört man ein deutliches Knistern, und in einem dunklen Zimmer sieht man eine Reihe Blitze. Wenn man mit den Fingern über seine Beinkleider hinwegstreift, besonders nahe an den Bodentheilen, hört man ein wiederholtes Knistern, begleitet mit Lichtblitzen. Noch lauter hört man das Knistern und noch glänzender sind die Lichtblitze beim Ausziehen einer flanellenen Unterhose. Ebenso laut und von noch längerer Dauer ist das Knistern, wenn man eine Decke von seinem Bette nimmt, sie mit der linken Hand schwebend hält und nun die Finger der rechten Hand an ihr herabzieht; die Finger scheinen von einer Lichthülle umgeben zu seyn und die Blitze können sich mehrmals wiederholen.

Auch Thiere entgehen dem allgemeinen elektrischen Einflusse nicht. Wenn man in einer kalten frostigen Nacht mit der Hand über den Rücken einer Katze streicht, hört man ein deutliches Knistern, während die Katze unverkennbare Anzeigen von übler Laune äufsert, und sich gegen dieses Experimentiren mit ihr sträubt. Reitet man bei Nacht in einem Schneesturm, so sieht man zuweilen die Spitzen der Ohren seines Pferdes wie mit einer schwachen Flamme besetzt.

Im Sommer sind die erwähnten Erscheinungen entweder ganz unwahrnehmbar, oder nur von Zeit zu Zeit und in geringem Grade; aber während des Winters wird das Nordlicht oft in den Vereinigten Staaten gesehen, und es erlangt häufig einen Glanz, wie er in wenigen Gegenden der Welt übertroffen wird.

Noch merkwürdigere elektrische Erscheinungen beobachtet man während der Winterkälte in den Häusern, deren Zimmer mit dicken Teppichen ausgelegt sind und immer stark geheizt werden. Geht man auf einem solchen Teppich mit einer rutschenden Bewegung und nähert dann einen Knöchel einem metallischen Leiter, z. B. dem Griff einer Thür, so bemerkt man einen elektrischen Funken und ein unbedeutendes Knistern. Wenn man ein oder zwei

Mal schnell hin- und hergeht, wird der Funke vielleicht drei Viertel Zoll lang, ist sehr glänzend und von einem bedeutenden Knistern begleitet. Diefs Phänomen gehört nicht ausschliefslich einem einzelnen Hause oder einer besonderen Art von Teppich an, sondern kann während der kalten Monate in fast jedem Hause von New-York wahrgenommen werden, wo es einen wollenen Teppich giebt, und wo die Zimmer gut geheizt werden und trocken sind. In einigen Häusern sind diese Erscheinungen so wunderbar, dafs diejenigen, welche sie nie gesehen haben, sie ganz unglaubhaft finden würden.

Vor einigen Wintern gab mir eine Freundin Nachricht von einigen Erscheinungen, welche sie im Hause der Frau C. in New-York gesehen hatte. Die Beschreibung klang so wunderbar, dafs ich dachte, sie müfste sehr übertrieben seyn; ich wurde dadurch bewogen, der Frau C. einen Besuch abzustatten, und sie zu bitten, mich mit einer Probe ihrer elektrischen Kraft zu erfreuen, wozu sie sich auch sogleich bereit erklärte. Wir safsen im Sprechzimmer, welches mit einem dicken Sammetteppich ausgelegt, und durch einen Kronleuchter von der Decke herab durch Gas beleuchtet war. Frau C. erhob sich von ihrem Stuhle, machte einen oder zwei kurze Schritte vorwärts und darauf einen kleinen Sprung gegen den Kronleuchter, welcher, so lange ihre Füfse den Teppich berührten, nicht von ihr erreichbar war. Sobald ihre Finger dem Metall sich näherten, sah ich einen glänzenden Funken und hörte einen Knall, welcher die Aufmerksamkeit eines Jeden erregt haben würde, der etwa zufällig in dem vom Sprechzimmer durch eine zugemachte Thür getrennten Vorsaal befindlich gewesen wäre. Der Funke war glänzender als der, welchen man von einem stark geriebenen Elektrophor erhält, aber seine Länge war nicht so grofs. Wenige Schritte auf dem Teppich reichten hin, die elektrische Ladung zu erneuen; und der Funke erschien so oft als Frau C. einen metallischen Gegenstand berührte z. B. die Thürklinke oder den Goldrahmen eines Spiegels.

Die vorhin empfangene Nachricht schien mir nun nicht mehr unglaublich, da ich die meisten Angaben durch eigene Beobachtung bestätigt sah. Wenn Frau C. sich einer der Sprechröhren näherte, um ihre Dienerschaft Befehle zu ertheilen, bekam sie mehrmals einen unangenehmen Stofs auf den Mund; sie war hiedurch sehr lange von der Elektricität belästigt worden, bis sie gelernt hatte, die Röhre zuvor mit der Hand anzufassen. Wenn sie aus dem Sprechzimmer in das andere ging, bekam sie jedesmal einen unangenehmen Stofs in den Fufs, wenn sie zufällig auf die Messingplatte trat, welche der Flügelthür als Träger diente. Wenn Jemand in das Zimmer trat und der Frau C. die Hand gab, bekam er einen leicht bemerklichen und etwas unangenehmen Stofs. Wenn eine Dame sie zu küssen versuchte, empfing sie von ihren Lippen einen Funken. Als ihr Töchterchen die Thürklinke ergriff, bekam sie einen so starken Stofs, dafs sie vor Schrecken fortlief. Gröfsere Kinder machten sich oft ein Vergnügen daraus, auf dem Teppich zu rutschen und dann mit den Fingern einander Funken zu geben.

Das angeführte Beispiel ist das merkwürdigste, welches ich selbst gesehen; allein ich habe von mehren anderen Häusern New-York's gehört, die beinah eben so elektrisch zu seyn scheinen; die meisten dieser Erscheinungen sind auch so allgemein in New-York, dafs sie nicht mehr in Erstaunen setzen. Die solchergestalt erregte Elektricität zeigt die gewöhnlichen Phänomene der Anziehung und Abstofsung und besitzt die Fähigkeit, brennbare Stoffe zu entzünden. Springt man einige Male mit einer rutschenden Bewegung auf einem Teppich, und nähert dann einen seiner Knöchel einem offenen Gasbrenner, so kann man das Gas anzünden. Dieser Versuch mifsglückt gewöhnlich, wenn der Brenner nicht warm ist; hat aber das Gas schon vorher aus dem Brenner gebrannt und hat man die Flamme ausgelöscht, so wird das Gas leicht wieder angezündet, so wie man mittelst des Fingers einen Funken aus dem warmen Brenner zieht.

Nach einer sorgfältigen Prüfung mehrer solcher Beispiele bin ich zu dem Schlufs gelangt, dafs die Elektricität durch die Reibung der Schuhe der Hausbewohner gegen die Teppiche erregt wird. Klare Versuche haben mir auch bestätigt, dafs durch Reiben von Leder gegen Wollenzeug Elektricität entwickelt wird. Bei diesen Versuchen stand ich auf einem Isolirschemel und rieb ein Stück Leder stark gegen ein Stück Teppich, welches auf einem Tisch vor mir ausgebreitet war. Als ich das Leder dem Knopfe eines Goldblatt-Elektroskops näherte, wurden die Goldblättchen zu starker Divergenz gebracht. Die Elektricität des Leders war die negative.

Es mufs also bei rutschendem Gehen auf einem Teppich nothwendigerweise Elektricität erregt werden; aber es mag wunderbar erscheinen, dafs dabei so viel Elektricität erregt wird, als zu einem glänzenden Funken nöthig ist. Um den gröfsten Erfolg zu erhalten, ist eine Vereinigung mehrer günstigen Umstände erforderlich. Der Teppich oder wenigstens seine Oberfläche mufs ganz wollen und von dichtem Gewebe seyn. Aus eigenen Versuchen schliefse ich, dafs dichte Sammetteppiche zu diesem Zweck am dienlichsten sind. Zwei Lagen von »*Ingrain*« Teppichzeug leisten sehr gute Dienste. Ein Stück Droguet über einen Ingrain-Teppich ausgebreitet, giebt eine Menge Elektricität. Eine gröfsere Dicke hat natürlich die Wirkung, das Isolationsvermögen des Teppichs zu erhöhen. Der Teppich sowohl, wie der Fufsboden des Zimmers, mufs sehr trocken seyn, damit die entwickelte Elektricität nicht abgeleitet werde. Diese Umstände treten gewöhnlich nur im Winter ein und in Zimmern, welche gut geheizt werden. Die merkwürdigsten Beispiele, von denen ich in New-York gehört habe, sind in festen, gut gebauten, mit Luftheizung versehenen Häusern vorgekommen. Die Oefen dazu stehen im Keller und werden vom Herbst bis zum Frühling unausgesetzt mit Glanzkohle geheizt. Von ihnen aus wird die erwärmte Luft durch Röhren, die etwa einen Quadratfufs im Querschnitt halten und in den Wänden angebracht

sind, in alle Zimmer geleitet, in welchen man sie zu haben wünscht. In einem solchen Hause wird das Holz während des Winters sehr trocken, so dafs alle Möbeln einschrumpfen und springen [1]). Am reichlichsten ist die Elektricität während sehr kalter Tage; an warmen Tagen findet man nur schwache Spuren von ihr. Auch der Reiber, d. h. der Schuh, mufs, wie der Teppich, sehr trocken seyn, und die Reibung zwischen beiden mufs ziemlich stark seyn. Durch ein- oder zweimaliges Springen auf dem Teppich mit rutschender Bewegung wird man stark geladen, so dafs, wenn man einen seiner Knöchel einem metallischen Körper nähert, besonders wenn dieser gut mit der Erde verbunden ist, ein glänzender Funke erscheint. In beinahe jedem Zimmer, welches mit einem dicken, wollenen Teppich versehen, und immer ziemlich warm und trocken ist, kann auf diese Weise im Winter ein Funke erhalten werden; und wo die Isolation recht vollkommen ist, erhält man einen Funken, so oft man auf dem Teppich geht. Man könnte glauben, beim Gehen auf dem Teppich fände zwischen Schuh und Teppich nur eine geringe Reibung statt; allein man mufs erwägen, dafs die Reibung mit grofser Kraft geschieht, indem der Schuh mit der ganzen Last des Körpers auf den Teppich drückt, dafs also eine kleine rutschende Bewegung der Füfse eine grofse Wirkung ausüben kann.

1) Diesem Uebelstande der Luftheizung sucht man bekanntlich bei uns dadurch abzuhelfen, dafs man die erhitzte Luft über Gefäfse voll Wasser hinwegstreichen läfst. P.

XIII. *Ueber eine krystallinische Substanz aus der Rinde von Fraxinus excelsior, welche eine blaue Fluorescenz erzeugt;*
vom Fürsten Salm-Horstmar.

Als ich im vorigen Jahrgang dieser Annalen über die Fluorescenz eines flüssigen Präparates aus dem Decoct der Eschenrinde Einiges mittheilte, war es mir noch nicht gelungen, die bedingende Substanz in Krystallen darzustellen. Es gelang mir später, weshalb ich das Verfahren und die Eigenschaften dieser Substanz hier mittheile.

Das Decoct der im Frühjahr zur Blüthezeit des Baumes abgelösten und an der Luft getrockneten Rinde, wird mit Bleizucker gefällt, das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt und dieser Niederschlag ausgeprefst, in Wasser eingerührt und durch einen Strom von Schwefelwasserstoffgas vollständig zersetzt, das Schwefelblei abfiltrirt und dieses gelbe Filtrat, nachdem der Schwefelgeruch bei gelinder Wärme entfernt war, im Wasserbad eingedampft bis zu dünner Syrupsstärke, dann in eine Temperatur von 12° bis 14° gestellt. Nach 24 Stunden wird die Masse zu einem Brei von Krystallnadeln, der auf ein Filter gebracht mit möglichst wenig kaltem Wasser gewaschen, bis die Krystalle nicht nur von der braunen Mutterlauge befreit sind, sondern bis das Wasser auch ohne Spuren der zuletzt erscheinenden weifsen Trübung [1]) abtropft, worauf noch mit etwas Weingeist nachgewaschen wird, um einen Rückhalt des Trübungsstoffes zu entfernen. — Die ausgeprefste Krystallmasse bildet nun einen weifsen glänzenden Filz mit schwach gelbem Stich.

1) Die weifse Trübung rührt her von einem flüssigen Körper, der in kaltem Wasser unauflöslich ist, schwerer ist als Wasser, sauer reagirt und an der Luft ohne Wasserbedeckung sich rasch in ein festes Harz verwandelt. Dieser Trübungsstoff ist in Weingeist leicht löslich. Er bildet auch die Trübung im Decoct.

Ich gebe nun die Beschreibung der Eigenschaften dieser Substanz, wenn sie durch Umkrystallisiren gereinigt ist, und werde sie hierbei Fraxin nennen.

Es krystallisirt in feinen vierseitigen Prismen, die als Nadeln büschelförmige Gruppen bilden. Auf dem Filter gesammelt und getrocknet, erscheinen sie glänzend weifs mit schwefelgelbem Stich.

Der Geschmack ist schwach bitter, nachher adstringirend, obgleich im *nicht* umkrystallisirten Zustand der bittere Geschmack fehlt, wenn die rohen Krystalle genau nach obiger Angabe gewaschen sind. Werden die Krystalle aber nicht mit Wasser, sondern blofs mit Weingeist von der Mutterlauge gereinigt, so haben sie gleich den bittern Geschmack.

Es hat keinen Geruch.

Kaltes Wasser löst Fraxin sehr schwer, denn bei 14° löst es nur ein Tausendtheil. Heifses Wasser löst es leicht, mit gelber Farbe, wenn die Auflösung concentrirt ist. Die concentrirte warme Lösung reagirt sauer. Wird diese Lösung stark verdünnt, so erscheint eine hell blaue Fluorescenz im Tageslicht, besonders wenn das Wasser Spuren von Ammoniak oder Alkali enthält, so wie eine schwefelgelbe Fluorescenz im blauen Licht eines Kästchens von Kobaltglas. Die Fluorescenz verschwindet durch Säure und erscheint wieder durch Zusatz von Alkalien.

Alkalien und alkalische Erden, auch als kohlensaure Salze, färben die Auflösung lebhaft schwefelgelb. Wird Ammoniak in die Nähe der Krystalle gebracht, so färben sie sich augenblicklich lebhaft citronengelb, welche Farbe aber in reiner Luft grofsen Theils wieder verschwindet. Daher wird Fraxin in Stubenluft bald gelb bei mangelhaftem Verschlufs.

Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des Fraxins erst grün, worauf bald ein *citronengelber* Niederschlag folgt. Dieser Niederschlag wird später krystallinisch und ist in Weingeist mit gelber Farbe leicht auflöslich.

Eisenvitriol, Bleizucker und Bleiessig fällen die wässerige Fraxinlösung *nicht*; die beiden letzteren färben die

Auflösung gelb. Wird sie aber *in eine ammoniakalische* Auflösung von Bleizucker getropft, so entsteht sogleich Trübung und ein voluminöser schwefelgelber Niederschlag. Wird eine nicht zu schwache wässerige Auflösung von Fraxin mit Bleioxyd digerirt, so färbt sich die Flüssigkeit bald *gelb* und beim Erkalten scheidet sich eine *Bleiverbindung* von *schwefelgelber* Farbe aus, bestehend aus krystallinischen kleinen Kügelchen. — Auflösungen von Brechweinstein, Leim, essigsaurem Kupfer, geben keine Trübung in Fraxinlösung.

In kaltem Weingeist ist Fraxin wenig löslich, aber mehr löslich als in kaltem Wasser. Warmer Weingeist löst es ziemlich leicht, und diese Lösung zeigt gleichfalls die beiden Fluorescenzen, wie die wässerige Lösung. In Aether ist es nicht auflöslich.

Thierkohle absorbirt das Fraxin vollständig aus seiner geistigen Lösung, wenn man diese durch eine mit Thierkohle gefüllte Glasröhre fliefsen läfst.

Es färbt Schwefelsäurehydrat schwefelgelb. Es schmilzt bei schwachem Erhitzen in einem Probirglase zu einer durchsichtigen gelben, beim Erkalten festen Masse, die *nicht* krystallinisch ist. Hält man das Probirglas schräg und steigert die Hitze etwas bei abgesperrter Luft, so bilden sich weifse Nebel mit Geruch nach gebranntem Zucker, und diese Nebel beschlagen das Glas mit Tröpfchen, die beim Erkalten Gruppen von Krystallnadeln bilden, welche in kaltem Wasser leicht löslich sind, und diese Lösung wird durch Ammoniak gelb und zeigt die beiden Fluorescenzen wie Fraxin. Steigert man nun die Hitze bis ein kohliger Rückstand bleibt, so bildet sich ein braungelber Beschlag am Glase, in welchem Beschlag sich erst bei dessen Befeuchten mit Wasser, bald eine Menge sternförmige kleine Krystalle zeigen, die sich leicht in Weingeist lösen, in Wasser aber nicht auflöslich zu seyn scheinen.

Das Fraxin liefert, mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, Spaltungsproducte, von denen das krystallisirte auf folgende Weise erhalten wird. Löst man nämlich Fraxin

in verdünnter Schwefelsäure so auf, dafs auf ein Theil Säure sieben Theile Wasser, dem Volumen nach, und auf das Gewicht des Wassers 12 Proc. Fraxin kommen, und erwärmt die Auflösung im offenen Platintiegel im Wasserbade so lange als erforderlich wäre um Aesculin in Aesculetin zu verwandeln, so wird kein festes Spaltungsproduct erhalten; — setzt man die Erwärmung im Wasserbade aber so lange fort bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit das erste braune Pünktchen zeigt, und stellt es nun kalt, so bildet sich das krystallisirte Spaltungsproduct. Hat man zu lange erhitzt, so werden die Krystalle von einem braunen Zersetzungsproducte fest umhüllt. Man thut daher besser, die Operation früher, etwa nach 14 Minuten, zu unterbrechen, wo dann die Krystalle ganz rein, aber erst nach einigen Tagen bei kühler Temperatur erscheinen. Die Krystalle lassen sich durch Abheben mit kaltem Wasser waschen.

Die Elementaranalyse des Fraxins will Prof. Fr. Rochleder die Güte haben zu übernehmen.

Der Jahreszeit wegen mufs ich noch bemerken, dafs sich auch in dem Decoct dieser Rinde von derselben Jahreszeit, die oben bezeichnet ist, nach Entfernung der Niederschläge von Bleizucker und Bleiessig, der von Rochleder darin gefundene und analysirte Mannit, neben sehr vorwaltendem Zucker, findet.

Ich kann aber nicht unterlassen noch auf einen andern in dieser Rinde sich findenden Körper — mit *blutrother* Fluorescenz — aufmerksam zu machen. Ich fand ihn durch Ausziehen der trocknen Rinde vom vorigen Frühjahr mit kaltem Weingeist, indem ich diesen Extract bei 35° im Becherglas einengte bis auf ein Viertel, wo mir die blutrothe Fluorescenz auffiel, als ich das Glas über der Flamme einer Lampe betrachtete. Die Rinde mufs aber wenigstens zwölf Stunden mit dem Weingeist gestanden haben. — Durch Zusatz von kaltem Wasser zu dem eingeengten Extract scheidet sich dieser Körper als höchst kleine flüssige Kügelchen aus, indem sie eine weifse Emulsion geben, und diese

Kügelchen vereinigen sich am Boden des Gefäfses zu einer gelben Flüssigkeit, die sauer reagirt, und sich in Berührung mit der Luft rasch in ein gelbes, durchsichtiges, festes Harz verwandelt. Dieser flüssige Körper löst sich aber in warmem Wasser auf, so wie in Aether, wenn man ihn, mit wenig Wasser bedeckt, mit Aether schüttelt, wo er den Aether lebhaft gelb färbt. Dieser Körper scheint nahe verwandt mit dem Körper zu seyn, welcher die oben in der Anmerkung erwähnte Trübung in dem Decoct dieser Rinde verursacht, wo ihm aber sowohl die rothe Fluorescenz, als auch die Eigenschaft, den Aether gelb zu färben, fehlt.

Es ist interessant die blutrothe Fluorescenz des *gelben* flüssigen Körpers gleichzeitig mit der blauen des Fraxins und doch getrennt zu sehen in dem alkoholischen Extract dieser trocknen Rinde, wenn man nämlich die Strahlen der Sonne als Lichtkegel mit dem Brennglas durch dieses Extract fallen läfst. Die blaue Fluorescenz erscheint dann nahe am Eintritt der Strahlen in die Flüssigkeit, die rothe hingegen tief in die Flüssigkeit eindringend. In der gelben Auflösung des Körpers in Aether erscheint der blutrothe Lichtkegel *allein*, weil Fraxin in Aether unauflöslich ist.

Coesfeld, Februar 1857.

XIV. *Ueber den Beudantit und seine Modificationen; von F. Sandberger.*

Unter dem Namen Beudantit beschrieb Levy vor längerer Zeit ein in rhomboëdrischen Combinationen von schwarzer Farbe am Ausgehenden des Ganges der Grube Louise zu Horhausen in Rheinpreufsen (nicht, wie herkömmlich in den meisten Handbüchern steht, Nassau) vorkommendes Mineral, bei welchem er ein Rhomboëder durch Messung zu 86° 30′ bestimmte, dessen Flächen aber nicht voll-

kommen eben waren. Die rhomboëdrische Combination $R. \; -R. \; 0R$, deren Vorkommen ich später begründen werde, mit einem Polkantenwinkel von $R = 91^{\circ}\ 18'$ ist regulären Combinationen $\infty O \; \infty . O$ so ähnlich, dafs das Mineral lange Zeit für regulär und zwar für Würfelerz gegolten hat, wiewohl die Annahme des Tetraëders nur durch das Uebersehen eines Theils der öfter sehr kleinen, fast verschwindenden Abstumpfungen der Ecken des Hauptrhomboëders durch sein Gegenrhomboëder erklärlich wird.

Gelegentlich der Beschreibung des Carminspaths [1]) von gleichem Fundorte (diese Annalen Bd. LXXX, S. 390 ff.) erwähnte auch ich des Beudantit's als Würfelerz, da ich die allgemein herrschende Ansicht nicht weiter zu prüfen für nöthig gehalten hatte.

Erst die Entdeckung einer in Krystallform, Farbe und Glanz mit dem Minerale von Horhausen völlig übereinkommenden Varietät zu Dernbach bei Montabaur in Nassau im Jahre 1852, welche bei meinen Versuchen keine Spur von Arsen, dagegen Bleioxyd, Eisenoxyd und Phosphorsäure, sowie Schwefelsäure und Wasser ergab, veranlafste mich, auch die Untersuchung des Minerals von Horhausen wieder aufzunehmen, wozu das Material in dem früher unter meiner Leitung stehenden naturhistorischen Museum zu Wiesbaden sich vorfand und mir mit zuvorkommendster Bereitwilligkeit mitgetheilt wurde. Von dem Dernbacher Minerale hatte Hr. Director Grandjean zu Hachenburg die Gefälligkeit, mir eine gröfsere Quantität zu übergeben, durch welche eine Erweiterung meiner Untersuchung möglich wurde.

Inzwischen hatte Percy (*Philosoph. Magaz. XXXVII, p.* 161 *sq.*) Analysen der Varietät von Horhausen veröffentlicht, welche die von mir gefundenen Bestandtheile bestätigten, jedoch offenbar mit sehr unreiner Substanz gemacht wurden. Er fand nämlich:

1) Ueber dieses Mineral hoffe ich demnächst weitere Untersuchungen mittheilen zu können.

	$\dddot{As}$	$\dddot{P}$	$\dddot{S}$	$\dddot{Fe}$	$\dot{Pb}$	H
I.	9,68	1,46	12,31	42,46	24,47	8,49
II.	13,60	nicht best.	12,35	37,65	29,52	8,49

Aus diesen Analysen müfste man nothwendig auf ein variables Gemenge schliefsen und doch ist die Substanz ausgezeichnet scharf krystallisirt und ohne jedes Merkmal, welches auf eine bereits begonnene Zersetzung hindeutet. Kenngott hat (Uebersicht d. Resultate mineralog. Forschungen für 1855, S. 21) zuerst auch spitze Rhomboëder in Combination mit $0R$ am Beudantit bemerkt: er führt an, dafs ihre Flächen horizontal gereift sind und bestätigt das Bleioxyd als wesentlichen Bestandtheil. Mein Material war leider für Messungen möglichst ungünstig; doch gelang es nach wiederholten Versuchen den Polkantenwinkel des häufigsten spitzen Rhomboëders von Dernbach mit 62° im Mittel festzustellen; ein zweites öfter als Abstumpfung der Polkanten mit ihm combinirtes ist jedenfalls — $\frac{1}{2}mR$. Aufserdem fand ich sowohl an den Varietäten von Dernbach, als denen von Horhausen $0R$, sehr selten das abstumpfende, meist das Rhomboëder von 62° vorherrschend.

Um weiteres Material für meine Arbeit zu erhalten, welches vielleicht gröfsere Sicherheit für die Winkelbestimmung böte, wandte ich mich an Hrn. Dr. Krantz zu Bonn, der mir nicht nur ein neues Vorkommen des Phosphor-Beudantits von Glendone bei Cork in Irland ($R. -R. 0R$), dem von Dernbach überaus ähnlich, sondern auch die Resultate von genauen, offenbar mit gutem Material ausgeführten Messungen dieser Rhomboëder von Hrn. Dauber mittheilte. Hr. Dauber hatte für das von ihm allein beobachtete stumpfe Rhomboëder und resp. dessen Gegenrhomboëder gefunden:

Horhausen	91° 48′	durch 4	Messungen
Cork	91 18	» 20	»
Dernbach	91 9	» 16	»

Als Mittel ergiebt sich demnach 91° 18′.

Nimmt man dieses Rhomboëder als Grundrhomboëder an, so ist das spitze Rhomboëder von Dernbach mit 62°

Polkante = fast genau $5R$, das mit ihm combinirte stumpfere $= -\frac{5}{2}R$, und es wären demnach bekannt die Combinationen $R.\ -R.\ 0R$ an allen Fundorten; $5R.\ -\frac{5}{2}R$ zu Dernbach; $5R.\ -\frac{5}{2}R.\ 0R$ zu Dernbach; $5R.\ 0R$ zu Dernbach und Horhausen. Eine mindestens aufserordentlich nahe Uebereinstimmung der krystallinischen Verhältnisse ist demnach für die Vorkommen aller drei Orte nachgewiesen. Doch wäre es nicht unmöglich, dafs die gröfsere Winkeldifferenz des Rhomboëders von Horhausen auch bei spätern Messungen constant bliebe und in der Substituirung der Phosphorsäure durch Arsensäure begründet wäre, wie dieser Fall ja öfter vorkommt. Nicht minder übereinstimmend sind die sonstigen Eigenschaften. Farbe dunkel olivengrün, durch helleres Olivengrün in helles Gelbgrün (kleinste Krystalle von Horhausen) übergehend. Strich hell grünlichgelb. Undurchsichtig, durchscheinend bis vollkommen durchsichtig (Dernbach). Glanz: Glasglanz, sich dem Diamantglanz nähernd (spitze Rhomboëder von Dernbach und Horhausen). Härte = 3,5. Spec. Gewicht = 4,0018 (Varietät von Dernbach). Aber schon das Löthrohrverhalten ergiebt für die Varietäten von Cork und Dernbach nur Phosphorsäure neben Schwefelsäure; die Substanz schmilzt auf Kohle unter Aufblähen leicht zu einer Bleikörner enthaltenden magnetischen schwarzen Masse, welche mit Soda geglüht und befeuchtet auf Silber reagirt, indem sich zugleich ein Bleioxydbeschlag bildet, ohne Entwickelung von Arsenikdämpfen, während bei dem Minerale von Horhausen bei sonst gleichem Verhalten die letzteren nach stärkerem Blasen in bedeutender Quantität auftreten. Es kann daher kein Zweifel darüber seyn, dafs in dieser Varietät, dem Typus des Beudantits, Arsensäure vorherrscht, während die neu entdeckten Fundorte eine phosphorsäurehaltige Modification darbieten.

Beide Modificationen lösen sich sehr leicht in Salzsäure auf, aus der concentrirten Lösung krystallisirt Chlorblei beim Erkalten heraus. Von Salpetersäure werden sie kaum angegriffen.

Ich veranlafste, um die quantitativen Verhältnisse festzustellen, Hrn. R. Müller aus Weiden, Assistenten des chemischen Laboratoriums der polytechnischen Schule, beide Modificationen quantitativ zu analysiren, welchem Wunsche derselbe mit der freundlichsten Bereitwilligkeit entsprach.

Die unter Leitung meines Collegen, Herrn Hofraths Weltzien, ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate:

I. Varietät von Dernbach.

Zur Analyse wurden vollkommen reine spitze Rhomboëder verwendet. Die einzelnen Bestandtheile wurden auf gewöhnliche Weise bestimmt, Eisenoxyd und Phosphorsäure durch Schwefelammonium getrennt, das erhaltene Schwefeleisen in Salzsäure gelöst, oxydirt und mit Ammoniak gefällt. Die Phosphorsäure wurde in dem schwefelammoniumhaltigen Filtrate mit schwefelsaurer Magnesia gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Das Wasser wurde durch den Glühverlust bestimmt.

	I. 0,9405grm gaben:	II. 0,3988 gaben:	III. 0,4142 gaben:	IV. 1,1704 gaben:
$\dddot{Fe}$	0,4204	0,1746	0,1816	Glühverlust 0,1339
$\dot{Pb}\dddot{S}$	0,3290	nicht best.	0,1583	
$\dot{Mg}^2\ddot{\ddot{P}}$	0,1974	0,0818	0,0836	
$\dot{Ba}\dddot{S}$		0,0528	0,0207	

Aus diesen Daten ergiebt sich:

	Analyse I.	II.	III.	IV. Durchschnitt.	V. Sauerstoffverhältnifs.	
$\dddot{Fe}$	44,70	43,80	43,84	44,11	$\dddot{Fe}$	13,23
$\dot{Pb}$	25,74	nicht best.	28,11	26,92	$\dot{Pb}$	1,93
$\ddot{\ddot{P}}$	13,49	13,21	12,96	13,22	$\ddot{\ddot{P}}$	7,34
$\dot{H}$	11,44	nicht best.		11,44	$\dot{H}$	10,16
$\dddot{S}$	nicht best.	4,53	4,69	4,61	$\dddot{S}$	2,76
				100,30		

$\dot{Cu}$, $\ddot{\ddot{As}}$ } Spuren

Diesem Sauerstoffverhältnifs entspricht noch am Nächsten die Formel: $[\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}+\dot{Pb}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}+3(\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}^3\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P})]+24\dot{H}$, welche bei der Berechnung giebt:

$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}$	42,10
$\dot{Pb}$	26,09
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	16,83
$\dot{H}$	12,62
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	2,34

II. Varietät von Horhausen.

Es war trotz der gröfsten Sorgfalt und wiederholten Versuchen nicht möglich, die Krystalle absolut von dem anhängenden Brauneisenstein zu trennen, daher die Analyse jedenfalls eine zu grofse Quantität Eisenoxyd und Wasser ergeben mufste. Auch konnte nur *eine* Analyse mit wenig Material gemacht werden. Der Gang derselben mufste zur Bestimmung der Arseniksäure dahin abgeändert werden, dafs vor der Fällung mit Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure reducirt und das Schwefelblei vom Schwefelarsen durch Schwefelammonium getrennt wurde. Die Arseniksäure wurde als $\overset{'''}{As}$ bestimmt, das Wasser aus dem Verlust berechnet.

0,4856 gaben:

$\dot{Ba}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	0,0612	$\overset{'''}{As}$	0,0650	$\dot{Mg}^2\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	0,0154
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}$	0,2296	$\dot{Pb}\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	0,1546		

Im Ganzen bestand der Beudantit von Horhausen demnach aus:

$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}$	47,28
$\dot{Pb}$	23,43
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}$	12,51
$\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$	2,79
$\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}$	1,70,

welches Resultat unter Berücksichtigung der Beimengung von etwas Brauneisenstein die Uebereinstimmung der Ar-

senmodification mit der Phosphormodification vollkommen genügend nachweist. Die allgemeine Formel des Beudantits wird demnach

$$\left[\dot{Pb}\dddot{S}+\left(Pb^{3}\left\{\begin{matrix}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}\\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\end{matrix}\right.+3\ddot{Fe}^{3}\left\{\begin{matrix}\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{As}\\ \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}\end{matrix}\right.\right)\right]+24\dot{H}.$$

Zum ersten Male treten hier krystallisirte Mineralien als schwefel- phosphor- und resp. arsensaure Doppelverbindungen auf, während man bisher solche Körper nur amorph als directes Zersetzungsproduct von Schwefel-Arsenmetallen (Pitticit) oder als Resultat der Einwirkung phosphorsäurehaltiger Lösungen auf Oxydationsproducte von Schwefelmetallen (Diadochit) kannte. Eine solche Gruppe wird nicht mit Unrecht jenen merkwürdigen krystallisirten schwefelkohlensauren Salzen (Dioxylith, Leadhillit, etc.) parallel zu stellen seyn, welche eine unvollständige Zersetzung des ersten Oxydationsproducts des Schwefelbleis durch kohlensaure Alkalien oder wahrscheinlicher alkalische Erden repräsentiren. Es bleibt nun noch übrig, Einiges über die Begleiter des Beudantits und sein Altersverhältnifs zu denselben hinzuzufügen. Zunächst ist hier zu bemerken, dafs er stets als ganz junge Bildung unter den mit ihm vorkommenden Mineralien auftritt. Das Ausgehende des Ganges der Grube »Schöne Aussicht« bei Dernbach, unweit Montabaur, besteht wesentlich aus Brauneisenstein, in welchem Pyromorphit in schwefelgelben, graulichen oder weifsen stalaktitischen oder strahligen Aggregaten eingewachsen erscheint. Nur höchst selten kommen auch wasserhelle Pyromorphitkrystalle in Drusen vor; gewöhnlich sitzt der Beudantit in solchen entweder direct auf zerstörtem Pyromorphit oder auf dem Brauneisenstein, oder es wird der letztere zunächst von einer ganz dünnen Schicht eines blutrothen strahligen Minerals [1]), dann von einem helllockergelben Ueberzug von Gelbeisenstein oder einer ebenso

1) Leider konnte dieses wegen ungenügender Quantität nicht näher untersucht werden; es ist vielleicht ein Phosphor-Carminspath, mit welchem äufserlich sehr grofse Aehnlichkeit besteht.

dünnen Lage von Sammtblende bedeckt, und erst auf diesen erheben sich die Beudantitkrystalle. Die öfter bemerkbare Zerstörung des Pyromorphits in der Nähe oder direct am Beudantit läfst vermuthen, dafs letzterer sich auf Kosten des ersteren gebildet habe. An dem mir zu Gebote stehenden Stücke des Vorkommens von Glendone habe ich solche Beobachtungen nicht machen können; es sitzt hier der Beudantit lediglich auf derbem Quarz oder Brauneisenstein.

Das Ausgehende des Ganges der Grube »Louise« bei Horhausen besteht vorzugsweise aus Quarz mit zelligem und drusigem Brauneisenstein. In dem krystallinischen Quarze sind fast immer schwefelgelbe Flecken oder gröfsere erdige Massen von antimonsaurem Bleioxyd ausgeschieden, welche höchst selten auch noch einen metallglänzenden stahlgrauen Kern eines Antimon, Arsen und Blei enthaltenden Schwefelmetalls (vermuthlich Geokronit) umhüllen. Die Zusammensetzung dieser gelben Substanz, wovon ich ein gröfseres Stück der Güte des Hrn. v. Dechen verdanke, wurde von Hrn. C. Stamm, früheren Assistenten am Laboratorium des Polytechnicums, ermittelt:

$\dot{Pb}$	48,843
$\overset{:\cdot:}{Sb}$	41,127
$\overset{\cdots}{Fe}$	3,350
$\dot{Cu}$	0,844
$\overset{:\cdot:}{As}$	Spuren
$\dot{Ca}$	
$\dot{H}$	5,429
	99,593.

In den Höhlungen und Zellen des Brauneisensteins findet sich Arsenikbleierz, wasserhelle diamantglänzende Krystalle $\infty P . P . 0P$ oder zunächst eine dünne Lage von Carminspath, oben in strahlige Büschel oder warzige Massen übergehend, auf diesen, seltener mit ihnen so innig verwachsen, dafs eine gleichzeitige Bildung angenommen wer-

den müfste, der Arsen-Beudantit. Während bei dem Dernbacher Vorkommen damit die Reihenfolge schliefst, tritt hier noch der ganz feinstrahlige oder haarförmige Pyrolusit oder das sogenannte Manganfedererz über dem Beudantit auf, dessen feine Nadeln, aber nur selten, endlich noch von einem röthlichgelben Brauneisenstein so scharf umhüllt sind, dafs die Form der Pyrolusitaggregate vollkommen erhalten bleibt. Da sich dem Vernehmen nach auch Rammelsberg mit Untersuchung über den Beudantit beschäftigt, so darf ich hoffen, die Lücken, welche in Folge des nicht völlig genügenden Materials in meiner Untersuchung bleiben mufsten, durch seine Arbeit ausgefüllt zu sehen [1]).

Carlsruhe den 24. März 1857.

XV. *Untersuchungen über den Schwefel; von Hrn. Berthelot.*

(*Compt. rend. T, XLIV*, *p.* 318 u. 378.)

Die Untersuchungen, welche ich heute die Ehre habe der Akademie vorzulegen, betreffen die verschiedenen Zustände des freien Schwefels und die Beziehung zwischen diesen Zuständen und der Natur der Schwefelverbindungen, aus welchen sie hervorgehen können; dieser letztere Punkt ist Hauptzweck meiner Arbeit.

Zunächst will ich an die bekannten Thatsachen über die Zustände des Schwefels erinnern. Ungeachtet seiner einfachen Natur und chemischen Identität ist nämlich der Schwefel von sehr verschiedenem Ansehen, je nach den Umständen seiner Darstellung und den Einflüssen, welchen er ausgesetzt war. Bald zeigt er sich in Gestalt octaëdrischer Krystalle, die vom geraden Rhombenprisma ableitbar sind, bald in Gestalt von schiefen Rhombenprismen (Mit-

1) Die Untersuchung des Hrn. Prof. Rammelsberg ist bereits in diesem Hefte S. 581 mitgetheilt. P.

scherlich). Zuweilen ist er weich, mehr oder weniger flüssig und elastisch, oft emulsionsfähig mit Wasser, manchmal röthlich gefärbt; endlich kann man ihn entweder in Schlauchform (Brame) oder (wie Hr. Ch. St. Claire-Deville entdeckt hat) als amorphe und in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse erhalten. Diese verschiedenen Zustände entspringen aus dem Einflufs einer hohen Temperatur und darauf folgender mehr oder weniger plötzlicher Erkaltung. Der durch Reagentien aus seinen Verbindungen abgeschiedene Schwefel ist derselben Mannigfaltigkeit von Eigenschaften fähig (Fordos und Gélis; Selmi).

Giebt es nun unter diesen so unähnlichen Zuständen, deren Mannigfaltigkeit fast unendlich ist, gewisse fundamentale, stabile Zustände, auf welche alle übrigen zurückgeführt werden müssen? Und wenn es solche Zustände giebt, zeigen sie eine constante Beziehung zu der Natur der Verbindungen, aus welchen man den Schwefel abscheiden kann? Das ist's, was ich durch Versuche zu ermitteln gesucht habe.

I. *Zustand* des Schwefels. — Unter allen diesen Zuständen des Schwefels bin ich veranlafst zwei als wesentliche zu unterscheiden, zwei feste Gränzen, auf welche alle übrigen zurückgeführt werden können, nämlich octaëdrischen oder elektronegativen Schwefel, welcher die Rolle eines Verbrenners (*élément comburant*) spielt, und elektropositiven Schwefel, welcher die Rolle eines Verbrennlichen (*élément combustible*) spielt, im Allgemeinen amorph und in den eigentlichen Lösemitteln unlöslich ist. Das Studium dieser beiden Zustände vereinfacht das der Schwefelverbindungen und führt sie auf einen fundamentalen Gegensatz zurück: wenn sie nicht für sich existiren, sind wenigstens alle übrigen, deren Mannigfaltigkeit fast bis ins Unendliche geht, intermediäre und transitorische Zustände, die in unzweifelhafter Weise auf diese beiden Hauptzustände zurückgeführt werden können.

In der That reihen sich an den octaëdrischen Schwefel zwei weniger stabile Zustände, der prismatische Schwefel

und der weiche Schwefel der Polysulfurete, die beide von selbst, durch den bloſsen Einfluſs der Zeit in octaëdrischen Schwefel verwandelbar sind. Diese drei Varietäten sind löslich in Schwefelkohlenstoff.

Der elektro-positive Schwefel wird erhalten, wenn man den Schwefel aus seinen Sauerstoff-, Chlor- oder Bromverbindungen abscheidet. Der Schwefel des Chlorürs und des Bromürs bildet den stabilsten Gränzzustand. Er ist amorph und unslöslich in den eigentlichen Lösemitteln (Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w.).

An den elektro-positiven Schwefel reihen sich drei andere, weniger stabile Varietäten.

a) der weiche Schwefel der Hyposulfite, löslich in Schwefelkohlenstoff, aber durch bloſse Verdampfung des Lösemittels nach und nach unlöslich werdend. Der durch Einfluſs der Wärme erhaltene weiche Schwefel und der durch Vermischung eines Sulfurs und eines Hyposulfits (Wirkung der Alkalien auf den Schwefel) entstehende, können betrachtet werden als Gemenge der beiden Arten von weichem Schwefel, die den beiden fundamentalen Zuständen des Schwefels entsprechen.

b) Der unlösliche Schwefel, den man erhält, wenn Schwefelblumen abwechselnd mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff erschöpft werden.

c) Der unlösliche Schwefel, der zurückbleibt, wenn man durch Wirkung der Wärme erhaltenen weichen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Diese Varietät ist die wenigst stabile von allen; man braucht sie nur einige Minuten mit Alkohol zu kochen, um sie durch Contactwirkung fast gänzlich in krystallisirten, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel zu verwandeln.

Die Farbe dieser verschiedenen Varietäten kann vom Citronengelb bis zum Dunkelroth gehen; sie hängt ab von den Umständen der Bildung derselben, oft auch von einer Spur fremdartiger Substanz.

Diese Varietäten unterscheiden sich von einander durch die mehr oder weniger groſse Leichtigkeit, mit welcher

sie sich in löslichen und krystallisirbaren Schwefel verwandeln, sowohl durch den Einfluſs einer Temperatur von 100°, als auch durch den Contact verschiedener Körper, wie Alkalien und ihre Sulfüre, Schwefelwasserstoffe und Alkohol, in gewöhnlicher Temperatur.

Alle diese Varietäten des amorphen Schwefels können in die stabilste Fundamental-Varietät verwandelt werden, wenn man sie kalt in Contact setzt mit Chlorschwefel, Bromschwefel, Jod, und, bis zu einem gewissen Punkt, selbst mit rauchender Salpetersäure.

Umgekehrt lassen sich alle diese Varietäten gänzlich in octaëdrischen Schwefel verwandeln, wenn man sie wiederholten Schmelzungen oder Sublimationen unterwirft, wenn man sie, nachdem sie in einem Alkali oder Schwefelalkali gelöst worden, niederschlägt, oder endlich, wenn man sie einige Wochen lang in gewöhnlicher Temperatur mit einer Kalilösung in Contact setzt. Der prismatische Schwefel scheint in gewissen Fällen eins der Zwischenglieder dieser Umwandlung zu seyn.

Kurz alle Formen des Schwefels reduciren sich auf zwei wesentliche Zustände: den elektro-positiven, amorphen, unlöslichen Schwefel, und den elektro-negativen oder octaëdrischen Schwefel; von diesen beiden Zuständen ist der letztere der stabilste.

Die vorstehenden Resultate betreffen die Zustände des Schwefels, unabhängig von den Umständen, unter welchen sie entstehen; es bleibt nun noch festzusetzen, welche Beziehung diese Zustände zeigen zu den Verbindungen, aus welchen man den Schwefel darstellen kann.

II. Der erste aufzuhellende Punkt ist das Daseyn einer constanten Beziehung zwischen dem Schwefel und den Verbindungen, aus welchen er herstammt.

Nun ist einerseits der Zustand des aus einer Verbindung abgeschiedenen Schwefels unabhängig von dem zur Abscheidung angewandten Stoff, sobald derselbe nicht alkalisch und nicht oxydirend ist, auch seine Wirkung *rasch* und ohne merkliche Wärme-Entwickelung geschieht; an-

drerseits ist der Zustand des aus einer Verbindung abgeschiedenen Schwefels unabhängig vom Zustand des Schwefels, mit welchem diese Verbindung gebildet worden. Ich habe Schwefel von den verschiedenen Varietäten bei gewöhnlicher Temperatur verbunden mit folgenden Körpern: Kali, Schwefel-Alkalien, wasserfreier Schwefelsäure, schwefligsaurem Natron, doppelt schwefligsaurem Kali, Brom und Jod. Aus allen diesen Verbindungen abgeschieden, zeigte der Schwefel einerlei Zustand, der vom anfänglichen Zustand unabhängig war.

III. Nach Feststellung dieser Thatsachen kann man versuchen, die Zustände des Schwefels auf die Natur seiner Verbindungen zu beziehen. Folgendes sind die Umstände, unter welchen ich Schwefel darstellte, und die Formen, unter welchen ich ihn erhielt.

1. Schwefel, dargestellt durch die Säule. — Zerlegt man eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff durch die Säule, so ist der am positiven Pol abgeschiedene Schwefel vollkommen löslich in Schwefelkohlenstoff, auch krystallisirbar. Die Elektrolyse der in Wasser gelösten schwefligen Säure und die des Schwefelsäurehydrats liefern am negativen Pol einen amorphen und in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel.

2. Schwefel aus der Zersetzung einer Schwefelverbindung. — Der Schwefel aus der freiwilligen Zersetzung des Polyhydrosulfurs (bereitet mit einem *reinen* alkalischen Polysulfurs) und des Calcium-Polysulfürs ist in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich und in Octaëdern krystallisirbar. Dasselbe gilt von dem Schwefel aus der Zersetzung reiner Polysulfüre von Natrium und Ammonium durch Säuren. In allen diesen Verbindungen spielt der Schwefel die Rolle des Verbrenners, des electro-negativen Elements.

Dagegen erhält man amorphen und unlöslichen Schwefel, wenn man unterschwefligsaures Natron, trithionsaures Kali, tetrathionsaures Natron, die Pentathionsäure, Chlorschwefel, Chlorschwefelkohlenstoff, Bromschwefel und Jodschwefel durch Wasser oder Chlorwasserstoff zersetzt. In

allen diesen Verbindungen spielt der Schwefel die Rolle des verbrennlichen oder elektropositiven Elements.

3. Schwefel aus wechselseitiger Zersetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure oder schwefliger Säure. — Dieser Schwefel ist ähnlich dem aus der Zersetzung der Thionverbindungen und des Chlorschwefels. Wie bekannt entstehen übrigens die Thionsäuren aus der Reaction der schwefligen Säure und Schwefelwasserstoff, und bei der Zersetzung des Chlorschwefels. Der unter diesen Umständen abgeschiedene Schwefel kann betrachtet werden als hervorgehend aus einer unvollständigen Oxydation, übereinstimmend mit den Thatsachen, die ich weiterhin auseinandersetzen werde.

4. Schwefel unter oxydirenden Umständen dargestellt. — Entzündet man Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff in der Weise, daſs eine unvollständige Verbrennung stattfindet, so erhält man amorphen und unlöslichen Schwefel. Jede Schwefelverbindung, die fähig ist Schwefel zu liefern, (Thionverbindungen, Schwefelwasserstoff, Polysulfüre von Wasserstoff, von Ammonium, Sulfüre von Arsenik, Kupfer u. s. w.) liefert bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure amorphen Schwefel der stabilsten Art. Amorpher Schwefel entspringt auch aus der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schwefelsaures Eisenoxyd und auf ein Gemenge von doppelt-chromsauren Kali und Schwefelsäure.

Die Bildung des elektropositiven oder verbrennlichen Schwefels unter oxydirenden Umständen ist bemerkenswerth; sie beweist, daſs der Schwefel im Entstehen den Zustand annimmt, welchen er besitzt in der oxydirten Verbindung, die er zu bilden sucht.

Diese Thatsache steht ganz im Einklang mit den verschiedenen Contactwirkungen, die vorhin bei Gelegenheit der Zustände des Schwefels bezeichnet wurden. In der That werden die verschiedenen Arten des amorphen Schwefels durch Einfluſs des Chlorschwefels, des Bromschwefels, des Jods und der Salpetersäure, was alles durch Contact wir-

kende Körper sind, verwandelt in die stabilste von allen Arten, d. h. in diejenige, welche sowohl im Chlor- und Bromschwefel, als auch in der Schwefelsäure, welche sich unter der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure zu bilden sucht, vorhanden zu seyn scheint.

Dagegen werden unter Einfluſs der Alkalien, der Schwefelalkalien und des Schwefelwasserstoffs, Substanzen, von denen die einen den Schwefel als Verbrenner enthalten und die andern dahin streben ihn diese Rolle spielen zu lassen, die verschiedenen Arten des amorphen Schwefels durch Contactwirkung übergeführt in den Zustand des octaëdrischen Schwefels, des elektronegativen Verbrenners (*comburant électropositif*). Man wird bemerken, welche Relation diese Thatsachen zwischen den Contactwirkungen und den elektrischen Zuständen der Körper errichten. Wie bekannt kann der elektrisirte Sauerstoff oder das Ozon unter dem Einfluſs des Phosphors und verschiedener sehr oxydirbarer Substanzen dargestellt werden; er giebt zu einer ganz ähnlichen Bemerkung Anlaſs. Bei allen von mir angeführten Beispielen scheinen der abändernde und der abgeänderte Körper, vermöge der chemischen Erscheinung, die sie hervorzubringen trachten, entgegengesetzte elektrische Zustände anzunehmen, und daraus würden die Contact-Umwandlungen des Schwefels und des Sauerstoffs entspringen.

Die Deutung dieser Phänomene wird noch verstärkt durch verschiedene Betrachtungen in Betreff der ungleichen Leichtigkeit, mit welcher die verschiedenen Arten des Schwefels sich mit Metallen und anderen Substanzen verbinden. Ich nenne besonders folgende Beobachtung: Der elektropositive Schwefel löst sich leicht und rasch in doppeltschwefligsaurem Kali, während der octaëdrische oder elektro-negative sich darin nur äuſserst langsam und in sehr geringer Menge löst. Die Verbindung aber, die sich zu bilden strebt, ist trithionsaures Kali, welches dem elektropositiven Schwefel entspricht.

Alle diese Thatsachen zielen auf einen und denselben

allgemeinen Schlufs, nämlich, dafs die Zustände des freien Schwefels geknüpft sind an die Rolle, welche er in seinen Verbindungen spielt. Alle diese Zustände, ich wiederhole es, können zurückgeführt werden auf zwei fundamentale Arten, die der doppelten Rolle des Schwefels entsprechen. Spielt der Schwefel die Rolle eines Verbrenners oder elektro-negativen Elements, analog dem Chlor, oder dem Sauerstoff, so zeigt er sich unter der Form von krystallisirtem, octaëdrischem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel. Spielt er dagegen die Rolle des verbrennlichen oder elektro-positiven Elements, analog dem Wasserstoff oder den Metallen, so erscheint er unter der Form von amorphem, in den eigentlichen Lösemitteln unlöslichem Schwefel.

Diese Beobachtungen liefern ein neues Beispiel von den Relationen, die zwischen den chemischen und den elektrischen Erscheinungen bestehen; sie thun dar, dafs ein einfacher Körper unter dem Einflufs elektrischer Kräfte, die in eben dem Moment wirken, wo er in Freiheit gesetzt wird, vielfache bleibende Zustände annehmen kann. Die Bildung des Ozons (elektro-negativen Sauerstoffs?), fast alle die dem Entstehungszustand zugeschriebenen Thatsachen, sowie mehre von den durch Contactwirkung erzeugten Phänomenen, entspringen ohne Zweifel aus analoger Ursache. Wie dem auch sey: der Schwefel stellt einen der vollkommsten und best charakterisirten Typus dieser Art von Erscheinungen dar.

Nicht minder merkwürdig ist die Analogie zwischen den permanenten Zuständen, welche der Schwefel durch Wirkung der Wärme annimmt, und denen, in welche er bei seiner Bildung unter dem Einflufs von Elektricität versetzt wird. Dadurch stellt sich zwischen diesen beiden Ordnungen von Phänomenen ein neues Band her, das um so wichtiger ist, als es sich auch beim Studium einer anderen einfachen Substanz, des Selens, wiederfindet, vielleicht gar bei dem des Phosphors, wie ich zu zeigen versuchen werde.

IV. Die Charaktere, welche den Schwefel dem Selen nähern, sind wohl bekannt; diese beiden einfachen

Körper bilden sehr analoge und oft isomorphe Verbindungen. Bekanntlich finden sich diese Aehnlichkeiten selbst in den Modificationen wieder, welche das Selen unter Einflufs der Wärme erlangt, und in den verschiedenen Varietäten, welche bei ihm vorkommen. So unterscheidet man krystallisirbare und amorphe Varietäten, in Schwefelkohlenstoff lösliche und unlösliche (Hittorf, Mitscherlich, Regnault). Man weifs ferner, dafs das aus seinen Verbindungen abgeschiedene Selen nicht immer einerlei Eigenschaften zeigt; das aus dem alkalischen Seleniuren erhaltene Selen z. B. ist krystallisirbar, während das aus der selenigen Säure reducirte amorph und glasig ist. Ohne in das Detail dieser verschiedenen, noch wenig bekannten Zustände einzugehen, habe ich mich darauf beschränkt, Selenwasserstoff und selenige Säure durch die Säule zu zersetzen, so dafs das Selen einerseits am positiven und andrerseits am negativen Pol erhalten werden mufste.

Das bei der Elektrolyse der Selenwasserstoffsäure am positiven Pol erhaltene Selen ist ganz oder beinahe löslich in Schwefelkohlenstoff, dagegen das bei der Elektrolyse der selenigen Säure am negativen Pol abgeschiedene gröfstentheils unlöslich in Schwefelkohlenstoff und die anfangs gelöste Portion wird durch blofses Abdampfen fast ganz unlöslich, beinahe wie der Schwefel der Hyposulfite.

Diese Thatsachen sind ganz ähnlich denen, welche man bei der Elektrolyse der Säuren des Schwefels beobachtet; sie beweisen ebenso das Daseyn zweier Arten Selen, einer elektro-negativen und einer elektro-positiven.

Die verschiedenen Zustände, welche der Phosphor unter Einflufs der Wärme annimmt, nämlich der rothe, amorphe in Schwefelkohlenstoff unlösliche Phosphor (Schrötter) und der weifse, krystallisirbare, in Schwefelkohlenstoff lösliche Phosphor, sind gleichfalls analog den Zuständen, die der Schwefel unter demselben Einflufs annimmt. Unglücklicherweise kann man, wegen accessorischer Umstände, den Phosphor nicht durch Elektrolyse aus den Verbindungen abscheiden, worin er eine antagonistische Rolle spielt; allein

man mufs erwägen, dafs der rothe Phosphor durch Einflufs des Jods, des Broms und des Chlors dargestellt werden kann, und dafs er auch gebildet wird sowohl durch Reaction des Phosphorwasserstoffs auf Chlorphosphor als auch durch unvollständige Verbrennung des Phosphors und des Phosphorwasserstoffs. Diese Bedingungen sind aber ganz ähnlich gewissen von denen, unter welchen der amorphe elektro-positive Schwefel entsteht. Bemerken wir auch, dafs die Verbrennungswärmen des rothen Phorphors und die des amorphen Schwefels respective geringer sind als die des weifsen Phosphors und die des octaëdrischen Schwefels (Favre).

Durch diese verschiedenen Charaktere wird man dahingeführt, mit einiger Wahrscheinlichkeit zu betrachten: den rothen, amorphen, unlöslichen Phosphor als das Analogon des elektro-positiven, amorphen und unlöslichen Schwefels, und den weifsen, löslichen, krystallisirbaren Phosphor als das Analogon des elektro-negativen, löslichen und krystallisirbaren Schwefels.

Bis wie weit mögen sich nun diese Analogien zwischen den Zuständen des Schwefels, Selens, Phosphors und selbst des Sauerstoffs erstrecken auf die verschiedenen Zustände, welche man beim Studium der meisten Metalloïde, namentlich der Kohle, des Bors und des Siliciums, beobachtet hat? Das ist eine Frage, die ich ohne vorzeitige Hypothesen nicht zu discutiren wüfste. Ich will nur bemerken, dafs der krystallisirte Kohlenstoff durch Einflufs des elektrischen Feuers amorph wird, und dafs der aus Eisencarburet sich abscheidende Kohlenstoff krystallisirt ist, Erscheinungen, die bis zu einem gewissen Punkt denen beim Schwefel analog sind. Diese Fragen sind desto schwieriger als die meisten der einfachen Körper nicht, wie der Schwefel, durch schwache und zu regelnde Actionen aus ihren Verbindungen abgeschieden werden können; sie vermögen nicht leicht verschiedene Zustände von scharfen, leicht zu erweisenden Charakteren anzunehmen. Alle spielen überdiefs nicht zwei gut bestimmte antagonistische Rollen und alle scheinen auch

nicht fähig, wenn sie frei sind, in mehreren permanenten Gleichgewichtszuständen aufzutreten.

Diese Umstände geben indeſs der Untersuchung des Schwefels ein ganz besonderes Interesse. Schwefel, Selen, Sauerstoff und Phosphor, wenn sie frei sind, zeigen sich in mehren mit verschiedenen physischen und chemischen Eigenschaften begabten Zuständen, und ich glaube, besonders beim Schwefel nachgewiesen zu haben, daſs diese Zustände bezogen werden können auf die verschiedenen chemischen Functionen, die der einfache Körper in seinen Verbindungen ausübt [1]).

XVI. *Ueber die Bildung des unlöslichen Schwefels unter Einfluſs der Wärme; von Hrn.* **Berthelot.**

(*Compt. rend. T. XLIV*, *p.* 563.)

Die sonderbaren Erscheinungen, welche der Schwefel unter der Einwirkung der Wärme zeigt, die allmähliche Zunahme seiner Zähigkeit und seiner Färbung in dem Maaſse als die Temperatur steigt, endlich seine Umwandlung in weichen und in unlöslichen Schwefel unter dem Einfluſs einer plötzlichen Erkaltung, sind Gegenstand der Untersuchung einer sehr groſsen Zahl von Physikern gewesen. Ich werde weiterhin einige ihrer Resultate anführen.

Ohne auf diese verschiedenen Beobachtungen zurückzugehen, nahm ich mir vor zu studiren: welchen Einfluſs die Temperatur auf die Bildung des unlöslichen Schwefels ausübe, bis zu welchem Punkte die beim erhitzten Schwefel auftretenden Erscheinungen verknüpft seyen mit der Ent-

1) In einer diesem Aufsatz angehängten Notiz verweist Hr. Ch. Sainte-Claire-Deville auf seine in den *Annales de chim. et de phys. Ser. III*, *T. XLVII*, *p.* 94 (1855) veröffentlichte Arbeit, in welcher er schon nachgewiesen habe, daſs von allen Schwefelarten bloſs zwei, der octaëdrische und der unlösliche, stabil seyen.

stehung dieses eigenthümlichen Zustandes des Schwefels, und endlich, ob es möglich sey, sie auf die des auf nassem Wege gebildeten Schwefels zurückzuführen. Diese Untersuchung schien mir um so nützlicher zu seyn, als der unlösliche Schwefel sich von dem weichen unterscheidet durch seine Permanenz bei gewöhnlicher Temperatur und durch ganz andere Beziehungen zum octaëdrischen Schwefel, aus dem Gesichtspunkt der Wärmemengen, welche er entwickeln kann.

Der bei 130° oder 140° C. geschmolzene und darauf plötzlich erkaltete Schwefel ist ganz löslich in Schwefelkohlenstoff und daraus krystallisirbar.

Der bei 155° geschmolzene u. s. w. Schwefel enthält eine Spur von unlöslichem Schwefel. — Der bei 163° geschmolzene u. s. w. Schwefel enthält eine kleine Menge unlöslichen Schwefels. — Der bei 170° geschmolzene u. s. w. Schwefel enthält eine grofse Menge unlöslichen Schwefels. Die Lösung in Schwefelkohlenstoff abgedampft, hinterläfst krystallisirbaren Schwefel und einige Spuren von unlöslich gewordenem [1]. — Der bei 185°, 205°, 217°, 230° und 250° geschmolzene u. s. w. Schwefel enthält unlöslichen in bedeutender Menge. Unter möglichst ähnlichen Umständen fand sich das Verhältnifs des bei 170°, 185°, 205° und 230° gebildeten unlöslichen Schwefels fast gleich.

Ich glaubte nicht, diese Versuche weiter treiben zu müssen, da nach den HH. Ch. Deville, Schrötter und Magnus der bei 300° und bei 360° C. geschmolzene Schwefel eine grofse Menge vom unlöslichen liefert, was zeigt, dafs die Bildung desselben sich bis zu diesen hohen Temperaturen erstreckt.

Aus obigen Versuchen scheint hervorzugehen, dafs die Bildung des unlöslichen Schwefels gegen 155° C. beginnt,

1) Dafs Daseyn einer weichen Schwefel-Art, die in Schwefelkohlenstoff löslich ist, während des Abdampfens aber unlöslich wird, ist von Hrn. Magnus entdeckt, beim Studium des durch Wärme erhaltenen weichen Schwefels (*Ann. de phys. et de chim. Ser. III. T. XLVII. p.* 194 aus d. Ann. Bd. 92, S. 308). Der weiche Schwefel der unterschwefligsauren Salze zeigt ähnliche, aber hervorstechendere Charaktere.

aber noch äufserst schwach ist. Gegen 170° C. ist sie aber sehr bedeutend und bleibt es bei höheren Temperaturen. Es ist also besonders gegen 170°, dafs der Schwefel denjenigen eigenthümlichen Zustand annimmt, welcher dem unlöslichen Schwefel entspricht.

Nun aber ist es, nach den Beobachtungen von Bellani, Dumas, Fuchs und Ch. Deville, genau gegen dieselbe Temperatur, dafs der Schwefel eine beträchtliche Zähigkeit und Färbung annimmt. Es ist auch dieselbe Temperatur, bei welcher die Bildung des weichen Schwefels anfängt, dessen Beziehung zur Verdickung und Färbung des Schwefels Hr. Dumas nachgewiesen hat. Nach den Versuchen des Hrn. Despretz erleidet der Ausdehnungscoëfficient des Schwefels zwischen 150° und 200° eine beträchtliche Verringerung und geht in ein sehr merkwürdiges Minimum über. Endlich zeigen auch die Versuche des Hrn. Ch. Deville in der Geschwindigkeit der Erwärmung und der der Erkaltung des geschmolzenen Schwefels gegen diese Temperatur hin einen singulären Punkt.

Diese Uebereinstimmung so vieler, aus verschiedenen Gesichtspunkten und zu so verschiedenen Zeiten unternommenen Versuchen ist sehr merkwürdig. Sie zeigt, dafs die zunehmende Zähigkeit des Schwefels, der Gang seiner Ausdehnung, seiner Erwärmung und seiner Erkaltung, endlich die Bildung des weichen und die des unlöslichen Schwefels correlative Phänomene sind, die gleichzeitig und in der Nähe derselben Temperaturgränzen auftreten.

Man wird dadurch auf den Gedanken geführt, dafs die permanenten Zustände, welche der Schwefel in gewöhnlicher Temperatur zeigt, nicht zufällig sind, sondern herrühren von rein physischen Ursachen, ich meine von der plötzlichen Erkaltung und von einer anomalen Conservation der latenten Wärme. Diese, so lange man nur den weichen Schwefel kannte, ziemlich wahrscheinliche Hypothese bleibt auf denselben anwendbar; allein sie erklärt weder die Bildung des unlöslichen Schwefels, der stabilsten und permanentesten Varietät, noch die relativen Umstände bei

der Rolle dieses Schwefels in den Verbindungen. Wenn diese Substanz sich unter Einfluſs der Wärme bildet, so scheint ihr Ursprung an den Zustand selbst geknüpft zu seyn, welchen der Schwefel in der Nähe von 170° und darüber annimmt; gegen diese Temperatur ändert der Schwefel seine Natur; bis dahin besaſs er den dem krystallisirbaren Schwefel entsprechenden Zustand, spielte die Rolle eines Verbrenners; allein unter dem Einfluſs der Wärme modificiren sich die Stabilitätsbedingungen und der Schwefel strebt, mit gewissen der unlöslichen Art entsprechenden Eigenschaften aufzutreten, die Rolle eines verbrennlichen Elements zu spielen. Umgekehrt geht der langsam unter 170° erkaltete Schwefel wieder in den Zustand der flüssigen Art, die der krystallisirbaren entspricht, jedoch ohne instantan darin überzugehen. Auch wenn er plötzlich erkaltet wird, geht er durch die, zu kurz gewordene, Liquiditäts-Periode, ohne ganz seine Natur zu ändern und eine Portion des erstarrten Schwefels bewahrt einen Molecularzustand, der mehr oder weniger analog ist dem, welchen die Materie gegen 170° besitzt. Dieſs ist der amorphe und unlösliche Schwefel, dessen Existenz der eines entsprechenden weichen vorangeht.

Diese Betrachtungen repräsentiren ziemlich getreu die Gesammtheit der Erscheinungen, welche der Schwefel unter dem Einfluſs der Wärme zeigt; sie führen dahin, dieselben einer eigentlich chemischen Umwandlung zuzuschreiben. Um dieser Ansicht eine solidere Grundlage zu geben, müſste man beweisen, daſs die Totalität des Schwefels sich wirklich bei 170° und darüber in einem dem unlöslichen Schwefel entsprechenden Zustand befinde. Unter den gewöhnlichen Umständen enthält der plötzlich erkaltete Schwefel aber höchstens 30 bis 40 Procent unlöslichen Schwefel. Ein so partielles Resultat wurde aber vorhin durch die Betrachtung erklärt, daſs der Schwefel nothwendig durch die unter 170° liegende Liquiditätsperiode gehe und während dieser den dem krystallisirten Schwefel entsprechenden Zustand wieder anzunehmen sucht. Allein man kann dieser

Umwandlung weit vollständiger vorbeugen, wenn man die Bedingungen, unter welchen sie geschieht, näher studirt. In der That variirt das Verhältnifs des unlöslichen Schwefels bei einer und derselben Operation aufserordentlich, je nach der Dauer der Erkaltung, welche abhängt von dem Verhältnifs zwischen der Masse und der Oberfläche des Schwefels, vom Verbrennungszustand im Moment, wo man ihn ausgiefst, von der Wärmeleitung der Flüssigkeit, in welche man ihn giefst, von der Temperatur, bei welcher diese Flüssigkeit ins Sieden gerathen kann u. s. w.

So z. B. ist der Schwefel, welcher im Moment, wo man ihn ins Wasser giefst, in sehr dünne Fäden oder in sehr kleine Körner verwandelt worden, viel reicher an unlöslichem Schwefel als der ohne diese Vorkehrungen ausgegossene; er kann bis zu 61 Proc. unlöslichen Schwefels enthalten.

Giefst man geschmolzenen Schwefel in Aether, so ist, vermöge der Verdampfung dieser Flüssigkeit und ihres niedrigen Siedepunkts, die Erkaltung sehr rasch, und die plötzlich gebildeten Aetherdämpfe verwandeln den Schwefel in sehr dünne Häutchen. Unter diesen Umständen erhält man bis 71 Proc. unlöslichen Schwefels.

Noch viel weiter kann man gehen, gestützt auf sehr feine Betrachtungen, die entlehnt sind von der Stabilität des durch Wärme gebildeten unlöslichen Schwefels und von den Relationen, die existiren zwischen dieser Substanz und den Körpern, die fähig sind ihn beim Contact, durch prädisponirende Verwandtschaft oder allgemeiner vermöge ihrer elektro-negativen Eigenschaften, zu modificiren.

Bei der Umwandlung des geschmolzenen Schwefels in unlöslichen bemerkt man zwei successive Phasen. Zuvörderst bleibt der plötzlich erkaltete Schwefel weich, durchsichtig und elastisch; in diesem Moment ist er, wenn er dünne Fäden oder kleine Körner darstellt, fast ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Allein nach und nach, besonders beim Contact eines Lösemittels, wird er weifs, krystallinisch und gröfstentheils löslich in Schwefelkohlenstoff.

Ich hielt es für möglich, dieser zweiten Umwandlungsperiode vorzubeugen, und solchergestalt den ursprünglich gebildeten unlöslichen Schwefel fast ganz im soliden Zustand zu erhalten. Und in der That braucht man nur seine Stabilität durch den Contact gewisser elektronegativer Körper zu erhöhen, nämlich folgendermafsen.

Der durch Erkaltung des geschmolzenen Schwefels dargestellte unlösliche ist die wenigst stabile von allen Arten. Siedender Alkohol löst ihn, wie Hr. Ch. Deville beobachtet hat [1]). Man braucht ihn sogar, wie ich gefunden, nur einige Minuten mit einer kleinen Menge absoluten Alkohols zu sieden, um die nicht gelöste Portion durch Contactwirkung zu verwandeln in Schwefel, der in Schwefelkohlenstoff löslich und daraus krystallisirbar ist. Durch diese Wirkung des Alkohols und durch verschiedene andere unterscheidet sich der durch Wärme erhaltene unlösliche Schwefel von dem stabilsten Zustand, welchen der verbrennliche Schwefel annehmen kann, nämlich von dem aus Chlor- oder Bromschwefel abgeschiedenen Schwefel. Allein alle Varietäten des unlöslichen Schwefels können durch den Contact gewisser elektro-negativer Körper auf diesen Gränzzustand zurückgeführt werden. Man kann sogar, ohne diesen äufsersten Punkt zu erreichen, die Stabilität des durch Wärme erhaltenen unlöslichen Schwefels, erhöhen, und ihm analoge Eigenschaften wie die des aus Schwefelblumen gezogenen unlöslichen Schwefels, einer der Wirkung des Alkohols zwar widerstehenden, aber doch weniger stabilen Art als die des Chlorschwefels, mittheilen [2]). Dazu reicht es hin, den durch Wärme erhaltenen unlöslichen Schwefel einige Tage in Contact zu setzen mit kräftigen Mineralsäuren, namentlich mit schwefliger Säure oder rauchender Salpetersäure.

Gestützt auf diese Eigenschaften, ist es mir gelungen, das Maximum des unlöslichen Schwefels zu erhalten. Der als sehr feine Körnchen in Wasser gegossene und darauf

1) *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVIII, p.* 103.

2) Diese Varietät zeigt, bis auf die Farbe, dieselben Kennzeichen wie der rothe unlösliche Schwefel des Hrn. Magnus.

unter einer Schicht von rauchender Salpetersäure oder von schwefliger Säure aufbewahrte Schwefel lieferte bis 75 Proc. (unter Salpetersäure) und sogar bis 86 Proc. (schwefliger Säure) seines Gewichts an definitiv unlöslichem Schwefel.

Die vorstehenden Thatsachen bestätigen die Relation, die ich gesucht habe aufzustellen zwischen der Bildung des unlöslichen Schwefels auf nassem Wege und der Bildung des analogen unter Einfluſs der Wärme erzeugten unlöslichen Schwefels. Sie beweisen überdieſs, daſs wenn der plötzlich erkaltete Schwefel sich auch vermöge der Umstände bei der Erkaltung nicht vollständig in unlöslichen Schwefel verwandeln kann, er sich doch, wenn man unter zweckmäſsigen Bedingungen operirt, zum gröſsten Theil in der unlöslichen Form erhalten läſst.

XVII. *Ueber das Bor;*
von H. Sainte Claire Deville und F. Wöhler.

(Aus dem Bande VII der Abhandl. der K. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, von den Verfassern mitgetheilt.)

Das Radical der Borsäure ist bekanntlich zuerst im Jahre 1808 von Gay-Lussac und Thénard isolirt, und später, 1824, von Berzelius näher untersucht worden. Sie erhielten es aber nur in einem wenig charakterisirten, pulverförmigen Zustande, man konnte keine Ahnung haben von der Form, in der es sich im dichten und krystallinischen Zustande zeigen würde, den wohl alle starren Grundstoffe anzunehmen fähig sind, und in dem ein Grundstoff auch in anderer als bloſs chemischer Hinsicht Interesse zu erregen vermag. Nach Untersuchungen, welche jeder von uns für sich begann und die wir dann gemeinschaftlich fortsetzten, können wir jetzt darthun, daſs das Bor, analog dem Kohlenstoff und dem Silicium, in verschiedenen Zuständen erhalten werden kann, in einem amorphen, pulverförmigen, einem krystallisirten, graphitförmigen, und einem krystallisirten, diamantförmigen Zustand.

1. *Amorphes Bor.* Es wird bekanntlich durch Zersetzung von Fluorborgas oder Fluorborkalium durch Kalium dargestellt. Es bildet ein unbestimmt braunes Pulver. Wir haben dem, was Berzelius darüber anführt, Nichts hinzuzufügen; wir heben nur hervor, dafs es beim Erhitzen an der Luft sich noch vor dem Glühen entzündet und lebhaft, wiewohl nicht vollständig, verbrennt, und dafs wir es zuweilen als vollkommen schwarzes Pulver erhielten.

2. *Graphitförmiges Bor.* Es ist halbmetallglänzend, ähnlich dem Graphit oder dem krystallinischen Eisenoxyd, aber mit einem deutlichen Schein ins blasse Kupferroth. Es bildet dünne sechsseitige Tafeln, die wahrscheinlich Segmente von regulären Octaëdern sind; meist erhält man es aber nur in Gestalt feiner glänzender Krystallblättchen von nicht bestimmbarer Form, und es bildet dann ein schimmerndes graues Krystallpulver mit einem Schein ins Röthliche. Es ist vollkommen undurchsichtig. An der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es nicht, und scheint sich überhaupt nicht zu verändern, während das amorphe so leicht verbrennt. Es wird weder von Säuren noch von Alkalien aufgelöst.

In dieser Form erhält man es, wenn man Aluminium in einem Strome von Chlorborgas längere Zeit geschmolzen erhält. Das Metall nimmt nur wenig Bor auf, aber zerbricht man es nachher, so bemerkt man auf seinen Bruchflächen, ähnlich wie Graphitblätter im Roheisen, oft ziemlich grofse, blafs kupferrothe Krystallblätter von Bor, welche bei der Auflösung des Aluminiums in Chlorwasserstoffsäure zurückbleiben.

Wir erhielten es ferner, wiewohl nur als fein schuppiges Krystallpulver, indem wir in einem Porcellantiegel 8 Th. Fluorborkalium, gemengt mit einem Flufs aus 9 Th. Chlorkalium, und 7 Th. Chlornatrium, mit 5 Th. Aluminium bei Silberschmelzhitze zusammenschmolzen, und ungefähr eine halbe Stunde in dieser Temperatur erhielten. Obgleich die angewandte Menge von Aluminium fast das Dreifache war von der, welche nöthig ist, um das nur

8,6 Proc. betragende Bor im Salz zu reduciren, so fanden wir doch in der wohl geflossenen Schlacke eine nur unvollständig geschmolzene metallische Masse, ähnlich feinkörnigem grauem Roheisen, welche aber bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und später noch mit Flufssäure, das Bor in feinen schwarzgrauen Krystallschuppen zurückliefs. Auch bei mehren andern Versuchen der Art zeigte sich, dafs das Aluminium durch Aufnahme von Bor sehr viel strengflüssiger wird. Zuweilen waren die erhaltenen metallischen Massen mit Blasenräumen erfüllt, deren Wände mit grofsen metallglänzenden Blättern von Bor ausgekleidet waren. Diefs war besonders bei einem Versuche der Fall, bei dem wir ein Gemenge von 15 Th. wasserfreier Borsäure, 10 Th. Flufsspath und 2 Th. Aluminium zusammenschmolzen, wobei indefs ebenfalls kein scharf getrennter Regulus, sondern nur eine gesinterte Metallmasse erhalten wurde. Ein gutes Resultat erhielten wir auch beim Zusammenschmelzen von Aluminium mit Borsäure und Kryolith unter Zusatz des Gemenges von Chlorkalium und Chlornatrium. Immer aber mufs das Aluminium in grofsem Ueberschufs angewandt und viel geopfert werden, um nur kleine Mengen von Bor zu erhalten. Es scheint, dafs, ähnlich wie beim Silicium, nur das Aluminium fähig ist, das Bor in diese krystallinische Form zu versetzen. Bei Versuchen, dasselbe aus Fluorborkalium mit Magnesium zu reduciren, wurde es in derselben schwarzen amorphen Form erhalten, wie bei der Reduction mit Natrium; eben so, als ein Gemenge von Borsäure, Kryolith und Natrium mit Zusatz von Chlorkalium-Natrium, zusammengeschmolzen wurde. — Stickstoffbor, unter einer Decke von Chlorkalium mit Aluminium zusammengeschmolzen, blieb unverändert.

3. *Diamantförmiges Bor.* In diesem merkwürdigen Zustande bildet das Bor durchsichtige Krystalle von dem Glanze und der Härte des Diamants. Man erhält es, indem man 80 Grm. Aluminium in ganzen Stücken mit 100 Grm. geschmolzener wasserfreier Borsäure bei einer Temperatur zusammenschmilzt, bei welcher Nickel leicht in Flufs geräth.

Es geschieht diefs in einem der Tiegel von dichter Kohle, die von dem einen von uns früher beschrieben wurden. Derselbe, bedeckt mit einer Kohlenplatte, wird in einen hessischen oder Graphit-Tiegel gestellt, der Zwischenraum mit Kohlenpulver ausgefüllt, und ein Deckel mit einem schwer schmelzbaren Kitt aufgeklebt. Man giebt vier bis fünf Stunden lang die stärkste Hitze, die man in einem Windofen mit hohem Schornstein bei Anwendung eines Gemenges von Coaks und Holzkohlen hervorbringen kann. Nach dem Erkalten zerschlägt man die Tiegel; man findet dann zwei deutlich getrennte Schichten darin, deren eine glasig ist und aus Borsäure und Thonerde besteht, während die andere metallisch, eisengrau und blasig aussieht, und mit kleinen sehr glänzenden Krystallen von Bor besetzt ist. Letztere besteht aus Aluminium, dafs durch seine ganze Masse hindurch mit krystallisirtem Bor durchdrungen ist. Die metallische Masse wird mit mäfsig starker Natronlauge erhitzt, welche das Aluminium auflöst, dann zur Entfernung von Eisen (aus dem letzteren) mit heifser Salzsäure und zuletzt mit einem Gemisch von Flufssäure und Salpetersäure behandelt, um etwa noch vorhandenes Silicium wegzunehmen. Das zugleich gebildete graphitförmige Bor ist leicht von den Krystallen zu trennen, da es in feinen Blättchen länger in der Flüssigkeit suspendirt bleibt. Die Krystalle, die man so erhält, sind mit Stückchen von krystallinischer Thonerde gemengt und theils damit verwachsen, die man, so weit es möglich ist, auslesen kann, aber deren Entfernung durch chemische Mittel uns nicht gelungen ist.

Die Krystalle des durchsichtigen Bors sind theils dunkelbraunroth, theils honiggelb bis fast farblos, und zeigen einen Glanz und ein Lichtbrechungsvermögen, die mit denen des Diamants vergleichbar sind. Manche Krystalle sind so tief gefärbt, dafs sie schwarz und metallglänzend erscheinen. Es ist zu vermuthen, dafs wenn es gelingt, das Bor in grofsen und farblosen Krystallen zu erhalten, es ganz das Aussehen des Diamants und die an diesem

Edelstein durch Reflexion und Refraction bewirkten Lichteffecte zeigen würde.

Das specifische Gewicht dieses Bors ist 2,68 also etwas höher als das des Siliciums. Es ist bemerkenswerth, dafs während das specifische Gewicht der Kieselsäure höher ist als das des Siliciums, das der Borsäure beträglich niedriger ist als das des Bors in dieser Form, ähnlich wie das specifische Gewicht des Diamants sehr hoch ist im Verhältnifs zu dem der liquiden Kohlensäure. Leider war es uns noch nicht möglich das specifische Gewicht des Bors in der Graphitform festzustellen. Zur Vergleichung wollen wir noch an das specifische Gewicht der Thonerde erinnern, das fast zwei Drittel höher ist als das des Aluminiums.

Die Härte des Bors ist bei verschiedenen Krystallen ziemlich ungleich, doch stets weit gröfser als die des Korunds, den es mit Leichtigkeit ritzt. Bei manchen Krystallen ist sie gleich der des Diamants. Wir kommen unten hierauf noch näher zurück.

Die verschieden gefärbten Krystalle des Bors scheinen einerlei Grundform zu haben. Diese ist ein quadratisches Prisma, an welchem, berechnet nach der Neigung der Flächen des am stärksten ausgebildeten Octaëders, die Hauptaxe zu den Nebenaxen im Verhältnifs 0,577 zu 1 steht. Die an dem gemessenen Krystall beobachteten Formen sind: zwei Octaëder $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ $(22\bar{1})$, welche auf die Kanten der Basis aufgesetzt sind, das Prisma $(\bar{1}10)$ ein zweites Prisma (100), dessen Flächen die Kanten des ersteren abstumpfen. Nach den Neigungen dieser Flächen kann man das Bor als isomorph mit dem Zinn betrachten. Diese Bemerkung wurde gleichzeitig von den HH. Sella und Sartorius v. Waltershausen gemacht, die mit der näheren krystallographischen Bestimmung der zum Theil sehr verwickelten Formen des Bors beschäftigt sind und ihre Beobachtungen darüber publiciren werden. Die von uns selbst gefundenen Winkel (der Normalen der Flächen) sind:

	gefunden.	berechnet.
$\bar{1}\bar{1}0$ zu 221	31° 29′	
$22\bar{1}$ zu $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	19° 36′	
Der aneinander liegenden Flächen des Octaëders $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$	77° 50′	77° 50′
Der abwechselnden Flächen	53°	53° 2′
Der neben einander liegenden Flächen der beiden Prismen $\bar{1}\bar{1}0$, 100	45°	
Der abwechselnden Flächen	90°	

Das Bor in dieser Form ist sehr schwer oxydirbar. Beim Glühen an der Luft laufen die Krystalle gelb und blau an, vollkommen wie Stahl, ohne sich dann merklich weiter zu verändern. In Sauerstoffgas oxydirt es sich bei der Temperatur, bei der der Diamant verbrennt, jedoch ebenfalls nur oberflächlich, indem die sich bildende dünne, aber wahrnehmbare Schicht von Borsäure die weitere Oxydation verhindert.

Erhitzt man die Krystalle vor dem Löthrohre auf Platinblech, so wird dasselbe augenblicklich durchlöchert, indem sich ein leicht schmelzbares, silberweifses Borplatin bildet. Dieses ist eine sehr charakteristische Eigenschaft, die auch den andern Modificationen des Bors eigenthümlich ist. Wir erhielten diese, wie es scheint, an Bor nur sehr arme Verbindung in wohl geflossenen Kugeln, als wir ein Gemenge von Platinpulver und amorphem Bor unter einer Decke von Borax bei Silberschmelzhitze zusammenschmolzen, ferner als wir Platinschwamm mit ein Viertel seines Gewichts Aluminium unter einer Decke von Borsäure der Nickelschmelzhitze aussetzten. Unter einer weifsen Schlacke fand sich borhaltiges blasiges Aluminium und darunter ein wohl geflossener Regulus von sprödem Borplatin. Die innere Wand der Aluminiumblase war mit grofsen Blättern von blafs röthlichem graphitförmigem Bor ausgekleidet, das sich überall auch auf dem grofsen blättrigen Bruche zeigte und bei der Auflösung in Salzsäure in ansehnlicher Menge zurückblieb.

Auch mit Palladium bildet das Bor eine leicht schmelzbare, silberweifse Verbindung, die wir, gleich der des Platins, näher untersuchen werden.

Im trocknen Chlorgas zum Glühen erhitzt, entzündet sich das krystallisirte Bor und verbrennt, zum Theil unter sehr lebhafter Feuererscheinung, zu Chlorborgas.

Die Säuren zeigen weder für sich noch vermischt eine Einwirkung auf das krystallisirte Bor. Nur bei starker Rothglühhitze wird es von zweifach-schwefelsaurem Kali oxydirt.

Ebenso unveränderlich ist es in concentrirter siedender Natronlauge, die doch das Silicium oxydirt. Von schmelzendem Natronhydrat und kohlensaurem Natron dagegen wird es bei Glühhitze langsam aufgelöst. Aber Salpeter scheint bei dieser Temperatur nicht darauf zu wirken.

Bei dem näheren Studium der verschieden aussehenden Krystalle des diamantförmigen Bors haben wir dreierlei Varietäten erkannt, die, wie gesagt, einerlei Grundform zu haben scheinen, deren verschiedene physikalische Eigenschaften aber von variirenden fremden Beimischungen bedingt werden. Wir wollen sie im Folgenden einzeln betrachten:

a. Diese Art Bor bildet schwarze flache Krystalle von vollkommenem Diamantglanz; sie sind undurchsichtig, und nur in dünnen Splittern durchscheinend. Sie haben einen deutlichen Blätterdurchgang und sind ziemlich zerbrechlich, aber ihre Härte ist sehr bedeutend, sie greifen den Diamant an. Ein Diamant mit natürlichen Flächen, welcher auch durch Diamantpulver nur sehr langsam angegriffen wird, liefs sich mittelst Bor an den Kanten in der Art abschleifen, dafs vorher daran vorhandene Vertiefungen und Erhöhungen ganz verschwanden. Hr. Guillot, ein geschickter Steinschleifer zu Paris, welcher diese Versuche in seiner Werkstatt anstellen liefs und sie mit Aufmerksamkeit verfolgte, theilte uns mit, dafs das Bor, wiewohl es den Diamant angreift, doch langsamer darauf einwirkt als Diamantpulver, und dafs nach Verlauf einer gewissen Zeit,

das Werkzeug, auf welches das Borpulver aufgetragen ist, sich verschmiert, was für dieses Bor eine geringere Härte als für den Diamant anzeigt; diese Varietät des Bors scheint sich jedesmal zu bilden, wenn man bei der Darstellung desselben die Borsäure und das Aluminium nur kurze Zeit und bei nicht zu hoher Temperatur in Berührung läfst; doch sind wir hierüber noch nicht ganz sicher. Bei der Analyse wurde darin gefunden:

Kohlenstoff	2,4
Bor	97,6
	100,0.

Die Analyse geschah auf folgende Weise: das in einem Schiffchen von Platin oder Porzellan befindliche und abgewogene Bor wurde in ein langes Rohr von böhmischem Glase geschoben und darin bis zum Erweichen des Glases in einen durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrockneten Strom von Chlorgas erhitzt, bis kein Theilchen mehr brannte. Es bildete sich Chlorborgas, welches an der Luft dicke Nebel bildete, und es blieb schwarze, amorphe Kohle, zuweilen noch in der Form der Krystalle, zurück, die gewogen und nachher in einem Strome von Sauerstoff zu Kohlensäure verbrannt wurde. Wir erhielten hierbei stets eine kleine Menge eines gelblichen Sublimats, welches sich in Wasser unter Erhitzung zu Chlorwasserstoffsäure und Borsäure auflöste und wahrscheinlich ein auf Kosten von einem Rest von Luft oder Feuchtigkeit gebildetes Boroxychlorid ist, das auch bei der gewöhnlichen Darstellung des Chlorbors entsteht und das wir später zu untersuchen beabsichtigen. Oefter fanden wir in diesem Sublimat auch Chloraluminium. Es löst sich dann in Wasser unter starker Erhitzung und unter Abscheidung einer weifsen Substanz, die Borsäure war, und die sich allmählich ganz auflöste. Aus der Auflösung fällte dann Ammoniak Thonerdehydrat. Als ein anderer Theil verdunstet wurde, blieb eine durchsichtige amorphe Substanz, die bei der Auflösung in wenig Wasser feine Krystallschuppen von Borsäure hin-

terliefs. Dieses Sublimat scheint demnach eine Verbindung von Chloraluminium mit Chlorbor zu seyn.

b. Die zweite Varietät des Bors bildet fast farblose, durchsichtige Krystalle, welche als lange, sägenförmig ausgezackte Prismen an einander gereiht sind. Manchmal findet man sehr kleine Krystalle, welche wirkliche Prismen sind und an den Enden acht Flächen zeigen, die wahrscheinlich den oben erwähnten Octaëdern angehören. Sie sind im hohen Grade diamantglänzend, aber ihre Härte ist etwas geringer als die der vorhergehenden Varietät. Auch scheinen Säuren, namentlich Königswasser, bei langer andauernder Einwirkung ihre Oberfläche etwas anzugreifen. Diese Krystalle bilden sich jedesmal, wenn man Borsäure mit einem Ueberschufs von Aluminium in einem Kohlentiegel lange Zeit einer Temperatur aussetzt, welcher der äufsere Tiegel öfters nicht wiedersteht.

Die Zusammensetzung dieser Art Bor zeigte sich sehr schwankend. Die folgende Analyse giebt eine Vorstellung von dem durchschnittlichen Verhältnifs der darin enthaltenen Bestandtheile; sie wurde mit sehr schönen, ausgesuchten Krystallen angestellt:

Kohlenstoff	4,2
Aluminium	6,4
Bor	89,1
	100,0

Wenn es gelingt, etwas voluminöse Krystalle, die nicht Zusammenwachsungen einzelner Individuen sind, von dieser Substanz darzustellen, so wird sie gewifs als Edelstein Anwendung finden können.

c. Die härteste Varietät des Bors, die noch bei weitem härter ist als die zuerst besprochene, wird erhalten, indem man wiederholt überschüssige Borsäure auf Aluminium bei so hoher Temperatur einwirken läfst, dafs die Borsäure sehr rasch verflüchtigt wird; um 1 bis 2 Grm. dieser Varietät zu erhalten, mufs man in einem Tiegel von dichter Kohle 20 bis 30 Grm. Borsäure verflüchtigen und jedesmal 2 bis 3 Stunden erhitzen. Es bleibt dann in dem

Tiegel eine blasige Masse von rother, ins hell-chocoladefarbene ziehender Farbe, welche der Varietät des Diamants, die als Bor bezeichnet wird, ganz ähnlich sieht. Dieselbe ist mit stark glänzenden Borkrystallen bedeckt, welche man durch Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure von Aluminium und Eisen befreit. Leider läfst sich das Bor auf diese Art nicht von der Thonerde befreien, die es durchzieht und deren Gegenwart leicht zu erkennen ist. Deshalb können wir auf die Analyse dieser Art hier Nichts geben, obgleich uns dieselbe von allen drei Varietäten die härteste und darum merkwürdigste zu seyn scheint. Denn es ist zu bedenken, dafs die Thonerde in Gegenwart des Kohlenstoffs, welchen das Bor enthält, und vielleicht durch dieses selbst, in Chlorgas Kohlenoxyd oder Borsäure und Chloraluminium geben kann. Bei den andern Analysen haben wir durch sorgfältige Auslesung der Krystalle diese Fehlerquelle möglichst zu vermeiden gesucht.

Diese Art Bor zeigt sich unter dem Mikroskop als ganz und gar aus kleinen Krystallen bestehend; schon mit blofsem Auge lassen sie sich erkennen, wiewohl sie nur so klein sind, dafs sie sich der Messung entziehen. Die Härte dieses Körpers ist so grofs, dafs sie, nach Hrn. Guillot, der des Diamants nicht nachsteht, und wenn man ihn zum Schleifen anwendet, er nachher denselben Grad von Feinheit wie vorher zeigt, was, wie es scheint, etwas dem guten Diamantpulver Eigenthümliches ist. Es läfst sich nur mit äufserster Schwierigkeit zerdrücken und bietet, auch in dieser Beziehung die gröfste Aehnlichkeit mit der Art Diamant dar, welche die Steinschleifer als Bowr bezeichnen.

Wir haben noch darauf einzugehen, wie die Resultate der oben angegebenen Analysen aufzufassen sind. Der Kohlenstoff, welchen wir in den Borkrystallen gefunden haben, mufs nothwendig als Diamant in denselben enthalten seyn. Denn wie aus allen unsern Analysen hervorgeht, scheint in dem Maafse, wie der Gehalt an Kohlenstoff zunimmt, auch die Durchsichtigkeit zuzunehmen, und andrerseits weifs man, dafs einige Tausendtheile schwarzer Kohle,

und selbst noch weniger, hinreichen Glasmassen, in welchen man den Kohlenstoff nicht mit der durch ihn gefärbten Substanz verbunden annehmen kann, intensiv dunkel färben [1]). Man mufs aufserdem auch annehmen, dafs der Kohlenstoff mit dem Bor, obgleich er davon in seiner Krystallform abweicht, zusammen krystallisirt ist. Diese Annahme steht im Einklang mit einigen Thatsachen, nach welchen eine Substanz, wenn in vorherrschender Menge vorhanden, anderen Substanzen, mit welchen sie gewisse Analogien in dem chemischen Verhalten hat, ihre Krystallform gleichsam aufzwingen kann. Der Thonerdegehalt einiger Hornblendarten giebt hierfür ein Beispiel ab. Aufserdem steht es noch gar nicht fest, ob nicht der Diamant, wie mancher der natürlich vorkommenden Körper, dimorph sey und unter noch unbekannten Umständen die Form des Bors annehmen könne. Der selenhaltige Schwefel, welchen man aus einer Lösung von Selen und Schwefel in Schwefelkohlenstoff krystallirt erhalten kann, bietet etwas Analoges. Der Schwefel wird alsdann, wenn man gewisse Vorsichtsmafsregeln beobachtet, selenhaltig. Die Menge des ihm beigemischten Selens kann bei dessen geringer Löslichkeit, nur klein seyn, aber die Anwesenheit des Selens, dessen Krystallform doch von der des Schwefels verschieden ist, läfst sich in dem so dargestellten Schwefel, dessen Winkel mit den von Mitscherlich für den rhombischen Schwefel angegebenen übereinstimmend gefunden wurden, sehr leicht qualitativ nachweisen.

Uebrigens bedarf der Isomorphismus der einfachen Körper und das Zusammenkrystallisiren derselben noch experimenteller Untersuchungen, die mit der kleinen Zahl solcher Substanzen anzustellen wären, welche sich bezüglich ihres chemischen Verhaltens so nahe stehen, dafs sie sich nicht nach festen Aequivalentverhältnissen, sondern zu blo-

1) In Betreff der schwarzen Farbe gewisser Borkrystalle könnte man auch vermuthen, dafs sie von amorphem Bor verursacht werde, denn wir haben gefunden, dafs z. B. schmelzende Borsäure von einer sehr kleinen Menge amorphen Bors schwarz gefärbt wird.

ſsen Mischungen mit einander vereinigen. In dieser Art könnten der Kohlenstoff, das Bor und das Silicium[1]) sich gegenseitig auflösen, ohne feste Verbindungen einzugehen, und in dem krystallisirten Bor enthalten seyn, ohne dessen Krystallform zu ändern.

Diese Bemerkungen finden Anwendung auf das Aluminium, dessen Anwesenheit in dem Bor nach sehr veränderlichen Verhältnissen (von 0 bis 13 Proc.) niemals eine wahre chemische Verbindung anzeigt. Denn einem Gehalt z. B. von 13 Proc. würde die Formel AlB^8 entsprechen, was eine sehr unwahrscheinliche Zusammensetzung wäre. Diese neue Thatsache wird, wie wir hoffen, dazu beitragen, die Bedingungen erkennen zu lassen, unter welchen man die chemisch-einfachen Körper als isomorph betrachten kann; sie kann auch die von dem einen von uns schon ausgesprochene Ansicht unterstützen, nach welcher das Aluminium mit demselben Recht mit dem Kohlenstoff und dem Bor in eine Reihe zu setzen wäre, mit welchem das Antimon mit dem Phosphor und dem Stickstoff in eine Reihe gestellt wird.

XVIII. *Ueber die Krystallform des diamantartigen Bors.*

Eine Abhandlung über die Krystallform einiger Platinsalze, welche Hr. Quintino Sella kürzlich in den *Mem. della R. accad. della scienze di Torino, Ser. II, T. XVII* (1857) veröffentlicht hat[2]), enthält einen Zusatz über die Krystallform des diamantartigen Bors, aus welchem hier Folgendes mitgetheilt seyn mag.

1) In der That haben wir in einigen Arten des krystallisirten Bors Silicium nachweisen können.

2) Sie war mir bereits vom Hrn. Verf. übersandt, als ich die vorhergehende Arbeit der HH. Deville und Wöhler empfing. P.

Die untersuchten Krystalle stammten von Hrn. H. Sainte-Claire-Deville her und waren dem Verfasser von Hrn. Govi, Prof. der Physik am technischen Institut zu Florenz, übergeben worden. Sie saſsen auf einem Stück porösen Aluminiums; die auf den äuſseren Theilen dieser Unterlage sitzenden waren dunkelbraun, diejenigen dagegen, die in einem kleinen Risse des Aluminiums sich befanden, waren kaum braun gefärbt. Einige der Krystalle hielten ein Millimeter im Durchmesser, allein diejenigen, bei welchen eine Messung gelang, hatten im Maximum nur einen Durchmesser von einem Fünftel- oder Sechstel-Millimeter.

System: dimetrisch, 001, 101 = 29° 57′

Beobachtete Flächen: 100, 110, 111, 221

Winkel der Flächen:

	berechnet.		beobachtet.	
100, 010 =	90°	0′	90°	0′
100, 110 =	45	0	45	3
100, 111 =	63	28	63	24
100, 221 =	52	56		
110, 111 =	50	50	50	56
110, $\bar{1}11$ =	90			
110, 221 =	31	32	31	50
110, $\bar{2}21$ =	90	0		
111, $11\bar{1}$ =	101	39	101	52
111, $\bar{1}11$ =	53	4	53	12
111, 221 =	19	18		
221, $22\bar{1}$ =	63	4		
221, $\bar{2}21$ =	74	8		

Nach Naumann würde das Krystallsystem des Bors aus einer tetragonalen Pyramide entspringen, worin $\frac{0A}{0B} = a = 0{,}57619$, und die beobachteten Flächen wären $\infty P \infty$, ∞P, P, $2P$, und die beobachteten Combinationen P, $\infty P \infty$, ∞P, $2P$.

Nach Weiſs wären $a:a:c:1:1:0{,}57619$ und die beobachteten Flächen: $a:\infty a:\infty c$; $a:a:\infty c$; $a:a:c$; $a:a2c$.

Nach Levy und Dufrenoy wäre die Grundform ein gerades Prisma mit quadratischer Basis, worin $b:h = 1:0,57619$, und die Symbole der Flächen würden seyn M, h', a', $a\frac{1}{2}$.

Die Krystalle hatten die Gestalt kleiner Octaëder **111** (siehe Fig. 13 Taf. VII); ihre Seitenkanten sind abgestumpft durch die Flächen **110** und ihre Seitenecken durch die Flächen **100**. Aufser diesen Flächen finden sich noch **221**, Fig. 13, welche speciell den am wenigsten braun gefärbten Krystall darstellt, der gemessen werden konnte. Die Flächen **100** und auch **110** sind sehr glänzend. Die Flächen **221** sind zuweilen ein wenig gestreift, parallel der Fläche [$1\bar{1}0$]. Die Flächen **111**, welche die wenigst entwickelten sind, haben eine schwache Krümmung, besonders bei den dunkelbraunen Krystallen.

Die einfachen Körper, deren Krystallform man kennt, belaufen sich auf ein und zwanzig, wie folgende Tafel zeigt, aus welcher auch hervorgeht, dafs darunter vier dimorph sind.

Krystallsysteme der einfachen Körper.

Monometrisch	Dimetrisch	Trimetrisch.	Rhomboëdrisch	Monoklinisch
Palladium, dimorph [1])	Zinn		Palladium, dimorph	
Iridium, dimorph			Iridium, dimorph	
Platin			Wismuth	
Gold			Antimon	
Silber			Arsen	
Quecksilber			Tellur	
Blei				
Kupfer				
Eisen				
Phosphor	Bor	Schwefel, dimorph		Schwefel, dimorph
Kohle, dimorph		Jod		Selen
Silicium [2])				Kohle, dimorph [3])

1) Siehe — für die nicht besonders bezeichneten Metalle — Rammelsberg, *krystallographische Chemie.*
2) Sénarmont, *Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVII, p.* 169. (Auch diese Ann. Bd. 97, S, 644.)
3) N. A. E. Nordenskiöld (Ann. Bd. 96, S. 110).

Das Zinn war bisher unter den einfachen Körpern der einzige, den man als dimetrisch kannte, neben ihn stellt sich nun das Bor. Untersucht man die von Miller[1]) bestimmte Form des Zinns, welche in Fig. 14 Taf. VII abgebildet ist, so findet man den Winkel 110 $f = 31^\circ 26'$, während beim Bor der Winkel 110, $221 = 31^\circ 32'$ ist.

Daraus folgt, dafs Bor und Zinn isomorph sind. Ihre Krystalle haben auch dasselbe allgemeine Ansehen, und es ist nicht unwahrscheinlich, dafs die complicirten Zwillinge, welche Miller beim Zinn beschrieben hat, auch diejenigen sind, welche beim Bor vorkommen. Das entwickeltste Octaëder beim Bor ist daher identisch mit dem entwickeltsten beim Zinn. Wollte man der Fläche *f* Fig. 14 Taf. VII das Zeichen 221 geben, so würde 332 das Zeichen der Fläche *e* seyn.

Diese Identität in der Form des Zinnes und des diamantartigen Bors ist überraschend, weil das Bor und das Zinn keine grofse Analogie in ihren Verbindungen zeigen. Zwar scheinen die neuen Untersuchungen von Hofmann[2]) zu zeigen, dafs das Aequivalent des Titans modificirt werden müsse, weil die Titansäure durch die Formel TiO_3 auszudrücken sey. Da nun das Zinnoxyd isomorph ist mit der Titansäure, sowohl im Zustande des Rutils, als in dem des Brookits, wenn es nach der Methode von Daubrée bereitet ist, so müssen wir daraus schliefsen, dafs es dargestellt werde durch die Formel SnO_3. Die Zinnsäure würde also mit der Borsäure BO_3 in eine und dieselbe Gruppe kommen, aber diefs scheint bisher noch nicht von den Chemikern angenommen zu werden. Wegen des Krystallwassers kann auch aus den bisher bestimmten Krystallformen der zinnsauren und der borsauren Salze nichts geschlossen werden.

Es wäre übrigens nicht unwahrscheinlich, dafs in den gewöhnlichen Verbindungen die Molecüle des Bors anders

1) Rammelsberg, krystallogr. Chem. S. 14.

2) *Sur le bromure de Titanium. Ann. de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVII, p.* 164. Auch in diesen Annal. Bd. 97, S. 510. P.

gruppirt wären wie sie es in den diamantartigen Bor sind. Die verschiedenen isomorphen Zustände, in welchen Wöhler und Sainte-Claire-Deville das Bor erhalten haben, und besonders der graphitähnliche, bestätigen die Wahrscheinlichkeit dieser Hypothese.

XIX. *Ueber eine Erscheinung bei plötzlich, aber schwach geändertem Luftdruck; von F. G Schaffgotsch.*

Dafs das Quecksilber eines im Zimmer hängenden Barometers durch Oeffnen oder Schliefsen der Thüre in Bewegung geräth, ist bekannt. Ebenso und ganz besonders deutlich zeigt der Wasserspiegel in einem senkrechten Glasrohr die jedesmalige Bewegung der Thüre an, wenn das Rohr, wie ein Luftthermometer, oben durch eine angeblasene geschlossene Kugel begränzt ist, mit dem unteren offenen Ende aber in Wasser taucht, das man durch vorübergehende Erwärmung der Kugel ein wenig in das Rohr hineingetrieben hat, so dafs der innere Wasserstand über dem äufseren liegt. Das Rohr mag beispielsweise 5 Millimeter, die Kugel 5 Centimeter weit seyn. Der Thürflügel mufs rasch und ruckweise, aber wenig bewegt werden, so dafs das Schlofs etwa 2 Centimeter durchläuft.

Man könnte wohl meinen, dafs durch Oeffnen der Fenster zwischen Thüre und Druckmesser die Wirkung verschwände. So ist es aber nicht; denn die kleine Vorrichtung wiederholt die Bewegungen der Thüre auch dann mit der Sicherheit eines Telegraphen. Die gesammte Fläche der geöffneten Fenster kann viel gröfser seyn, als der Thürflügel und da die Wirkung so stark ist, so würde man sie wahrscheinlich auch noch am Ende eines sehr langen Ganges wahrnehmen.

Zu gleichem Zwecke kann auch eine kleine, wenige Millimeter hohe Gasflamme dienen, nur sind ihre Anzeigen umgekehrt, d. h. steigt im Druckmesser die Wassersäule, so verkürzt sich die Flamme, sinkt hingegen die Wassersäule, so verlängert sich die Flamme, je nachdem die plötzlich verdichtete oder verdünnte Zimmerluft die Ausströmung des Gases für den Augenblick verlangsamt oder beschleunigt. Die Veränderung der Flamme hat mit einer Bewegung durch Zugluft nichts gemein.

Man mufs annehmen, dafs die Verdichtung oder Verdünnung in *keinem* Zeittheile die *ganze* Luftmasse des Zimmers gleichmäfsig betrifft, sondern dafs sie von der dem Thürflügel anliegenden senkrechten Luftschicht aus, wo sie entsteht, sich durch Wellenbewegung weiter verbreitet.

XX. *Nachtrag zu den im vorigen Hefte beschriebenen photometrischen Untersuchungen; von F. Zöllner.*

Da sich über die Art der früher (S. 392 dieses Bandes) von mir beschriebenen Farbenveränderungen einige Bedenken erhoben haben, so mag es erlaubt seyn, hier einige Versuche mitzutheilen, durch welche ich sie beseitigt zu haben glaube.

Zu diesem Zwecke untersuchte ich die alkoholische Lösungen der Alkanna, des Gummigutts und des Grünspans mittelst Lackmuspapier auf ihre basische und saure Reaction, wobei sich die beiden erstgenannten Lösungen als indifferent, die letztere als schwach basisch erwies. Es kam somit darauf an, das Verhalten der Alkanna- und Gummiguttlösung gegen eine Basis zu untersuchen, um die blos durch alkalische Reaction des Grünspans in jenen Lösungen bedingten Farbenveränderungen gehörig berücksichti-

gen zu können. Durch einen geringen Zusatz von Kalilösung färbte sich die rothe Alkannalösung schön blau, die des Gummigutts ging aus Gelb in Orange über. — Der Farbentheorie gemäfs müfste aber auch die blau-grüne Lösung des Grünspans mit der rothen der Alkanna gemischt eine blaue Färbung zeigen, und in der That, sowohl bei einer kreuzweisen Uebereinanderlegung der beiden gefüllten Reagenzgläser als auch bei der Mischung erschien das erwartete Blau und zwar fast vollkommen ebenso, wie das durch Kali erzeugte, so dafs man zweifelhaft seyn konnte, ob dieses Blau aus der Farbentheorie oder aus der alkalischen Reaction des Grünspans zu erklären sey, oder endlich, was am wahrscheinlichsten war, beides zugleich wirkte. Um die physikalische Wirkung von der chemischen zu trennen, versetzte ich die beiden blaugefärbten Lösungen mit Essigsäure. Das durch Kali erzeugte Blau verwandelte sich hierbei augenblicklich wieder in Roth, während die mit Alkanna versetzte Grünspanlösung unverändert ihr Blau bewahrte. — Nachdem so die Wirkung einer *Basis* auf die drei ursprünglichen Lösungen ermittelt war, wurden dieselben auf ihr Verhalten gegen *Säure* und zwar ausschliefslich gegen Essigsäure untersucht; alle drei erwiesen sich hierbei rücksichtlich ihrer Farbe als vollkommen indifferent. Die auf diese Weise angesäuerten Lösungen benutzte ich zu den Mischungen, und beobachtete hierbei genau dieselben Farben, welche das durchgelassene Licht bei kreuzweiser Uebereinanderlegung der Gläser *vor* der Mischung zeigte. Wie schon bemerkt, gab die rothe mit der grünen Lösung gemischt eine blaue, und sobald diese mit der ziemlich stark verdünnten gelben versetzt wurde, trat eine vollkommen durchsichtig graue Färbung ein, die sich natürlich bei zunehmender Concentration und Dicke der Flüssigkeitsschicht dem schwarzen nähern mufste.

Dafs diese der Theorie entsprechenden Farbenveränderungen nicht Folge einer chemischen Reaction seyn können, beweisen, wie ich glaube, die angeführten Versuche, indem eine derartige Wirkung auf den Gegensatz zwischen

basischen und sauren Eigenschaften der gemischten Lösungen zurückgeführt werden müfste, wie diefs z. B. bei der schwarzen Dinte der Fall ist, wo sich eine organische Säure mit einer anorganischen Basis verbindet. Sollte sich nun aber auch wirklich nach längerem Stehen der Mischung durch irgend welche Einwirkung (etwa durch Verdunstung des Lösemittels) ein Niederschlag bilden, so wäre diefs noch kein Argument gegen die Beweiskraft des Versuchs, da es hierbei nur darauf ankommt, ob die *unmittelbar bei der Mischung* stattfindenden Farbenveränderungen aus chemischen oder physikalischen Principien erklärt werden müssen.

XXI. *Berichtigung der Schlufsworte des Herrn E. Edlund über das telegraphische Gegensprechen; von W. Siemens.*

Hr. Edlund hält meiner »Beantwortung« seiner »Bemerkungen« gegenüber, drei seiner Angriffspunkte aufrecht und zwingt mich dadurch und noch mehr durch den abfertigenden Ton seiner Schlufsworte zu einer kurzen aber hoffentlich verständlichen Berichtigung.

Obschon ich Hrn. Edlund zugegeben habe, dafs Gleichgewichtsspiralen von geringerem Widerstande wie dem der Leitung in mancher Hinsicht vortheilhafter sind und wiederholt angeführt habe, dafs Halske und ich nur auf Grund gemachter vergleichender Versuche von unserer ursprünglichen Construction, bei welcher wir Gleichgewichtsströme von gröfserer Stärke benutzten, später abgewichen sind, bemüht sich Hr. Edlund abermals die Vorzüge derselben hervorzuheben. Ich führte in meiner »Beantwortung« an, dafs der *extra-current* der Magnetspiralen, die, auch bei langen oberirdischen Leitungen auftretenden, Ladungsströme und die stets mehr oder weniger unvollkommne Isolirung

der Drähte bei der theoretischen Vergleichung beider Constructionen in Betracht gezogen werden müfsten, und erklärte, dafs die Frage zu complicirt sey um auf andere Weise als durch vergleichende Versuche entschieden werden zu können. Herr Edlund berücksichtigt in seinen »Schlufsworten« nur den Einwand der unvollständigen Isolirung der Leitungen, giebt zwar zu, dafs sie den Nachtheil grofser Gleichgewichtsspiralen zum Theil compensirte, behauptet aber, dafs sie auf den dortigen Linien nur gering sey, und belehrt mich, dafs man die Erscheinungen des galvanischen Stromes hinreichend kenne, um die Wirkungen verschiedener Spiralen im Voraus berechnen zu können.

Da Hr. Edlund nur einen der von mir angeführten Gründe berücksichtigt hat, und da gerade die unvollkommene Isolirung der Leitungen und die mit ihr zusammenhängenden Uebergangsströme von einer Leitung zur anderen nebst dem nachtheiligen Einflusse des *extra-currents* die allgemeinere Benutzung des Gegen- wie des Doppelsprechens vereitelt haben, so hat die Frage ob ein gröfserer oder geringerer Gleichgewichtswiderstand zweckmäfsiger ist augenblicklich kein practisches Interesse mehr und es lohnt sich nicht der Mühe eingehendere Rechnungen darüber anzustellen.

Hr. Edlund ist damit einverstanden, dafs man bei Gleichgewichtsspiralen von geringerem Widerstande die Kette verstärken müsse um den Linienstrom eben so stark zu machen wie im anderen Falle. Er nennt diese Verstärkung unbedeutend. Ich behauptete, sie »komme mehr in Betracht«, wenn die Isolation der Leitung schlecht sey. Hr. Edlund sagt, es sey ihm unmöglich einzusehen, was ich damit habe sagen wollen. Geht die Hälfte des Stromes durch Nebenschliefsungen verloren, so mufs die Kette doppelt so stark werden, damit der ankommende Strom die nöthige Stärke bekommt. Mufste man bei gut isolirten Leitungen daher z. B. die Kette um 10 Zellen vergröfsern, wenn man Gleichgewichtsdrähte von geringerem

Widerstande benutzte, so mufs man sie um 20 vergröfsern, wenn die Hälfte des Stromes verloren geht. Da nun ein Mehrverbrauch von 20 Zellen mehr in Betracht kommt, wie ein Mehrverbrauch von 10 Zellen, so kann die Richtigkeit meiner Behauptung wohl nicht in Abrede gestellt werden. Uebrigens wird die Zahl 20 noch vergröfsert, wenn man den Widerstand der hinzugesetzten Zellen berücksichtigt.

Hr. Edlund giebt mir schliefslich den Rath, seine Rechnung, welche beweisen soll, dafs die durch die Polarisation der Kette herbeigeführte Schwächung des Linienstromes durch die Verstärkung des Stromes der Kette nicht vermehrt würde, noch einmal durchzulesen und hofft, dafs ich sie dann verstehen würde.

Ich bediente mich des Ausdrucks, sie sey mir unverständlich geblieben nur deshalb, weil ich glaubte, Hr. Edlund habe den in derselben begangenen Fehler nur übersehen und es sey genügend ihn darauf aufmerksam zu machen. Da er aber die Richtigkeit seiner Rechnung wiederholt aufrecht erhält und behauptet, die meinige beweise nur seine Voraussetzung, so kann ich ein näheres Eingehen auf die vorliegende, sehr einfache physikalische Frage nicht ferner vermeiden.

Der Strom einer unconstanten Kette theilt sich in zwei Zweige, von denen der eine die Leitung, der andere einen Zweigdraht durchläuft. Dieser Zweigdraht hat in dem einen der beiden betrachteten Fälle gleichen Widerstand wie die Leitung, im anderen einen bedeutend geringeren. Die Kette ist im zweiten Falle um so viel verstärkt, dafs der *anfängliche* Linienstrom eben so grofs ist wie im ersten Falle. Hr. Edlund will nun durch seine Rechnung beweisen, dafs die Schwächung des Linienstroms durch die Polarisation der Kette in beiden Fällen ganz gleich sey, obgleich die Polarisation proportional dem Strome der Kette, mithin im zweiten Falle weit gröfser sey wie im ersteren. Er sagt in seinen »Bemerkungen« Bd. VIII, S. 636:

»Ist der Widerstand der Nebenschliefsung dem der ganzen Linie gleich, so geht die Hälfte des Stromes zur

nächsten Station über. Wir können mithin den ganzen Strom mit zwei und jeden seiner beiden Theile mit 1 bezeichnen. Wird die Polarisation der Kette mit $2p$ bezeichnet, so wird dadurch in dem nach der entfernten Station gehenden Strome eine Schwächung erzeugt, die *gleich* p ist« etc.

In »diesem« gleich p liegt der Irrthum der Rechnung. Die Schwächung ist nicht *gleich* p, sondern *proportional* $2p$. Ist also im zweiten Falle die Polarisation gleich $2np$, wie Hr. Edlund annimmt, so verhalten sich die Stromschwächungen in beiden Fällen wie $2p:2np$, mithin wie $1:n$ oder *wie die Stromstärken der Kette.*

Da diese, von mir in meinen »Bemerkungen« schon ausgeführte Rechnung Hrn. Edlund nicht von der Unrichtigkeit der seinigen überzeugt hat, so will ich das gesuchte Verhältnifs der Stromschwächungen noch in einer allgemeineren Form entwickeln.

Es sey s und s' die anfängliche und endliche Stromstärke in dem einen, s und s'' dieselbe im zweiten Falle, so ist $\frac{s-s'}{s-s''}$ das gesuchte Verhältnifs der Stromschwächungen. Besteht nun die Kette im ersten Falle aus n, im zweiten aus m Zellen, von denen jede die elektromotorische Kraft e hatte; wird ferner der Widerstand der Leitung, des Zweigdrahtes und der Kette in einem Falle mit l, w und W, im zweiten mit w, w' und W', ferner die Polarisation einer Zelle jeder Kette mit p und p' bezeichnet, so ist:

$$s = ne\frac{w}{lw+lW+wW} = neW \text{ und}$$

$$s = me\frac{w'}{lw'+lW'+wW'} = meW'$$

woraus $nW = mW'$, ferner

$$s' = (ne - np)\,W$$

$$s'' = (me - mw)\,W' \text{ und}$$

$$\frac{s-s'}{s-s''} = \frac{npW}{mp'W'} = \frac{p}{p'}.$$

Die Stromschwächungen verhalten sich daher *wie die*

Polarisation gleicher Zellenzahlen der benutzten Ketten oder wie die endlichen Stromstärken der Ketten.

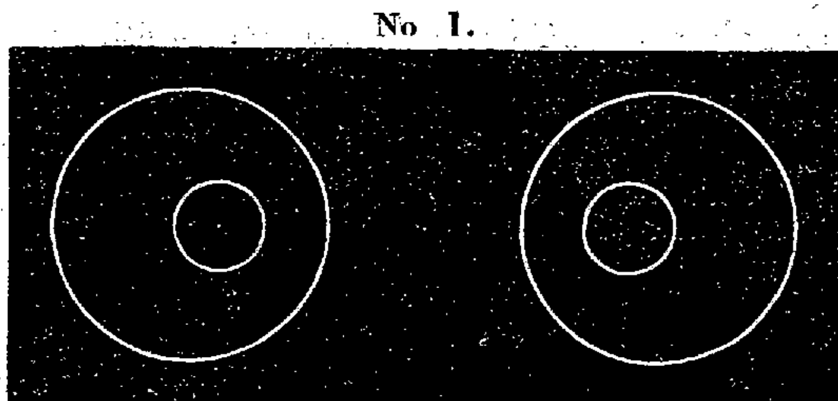
Vielleicht hat Hr. Edlund durch $2p$ und $2np$ nicht die Polarisationen selbst, sondern die für sie zu substituirenden, gleiche Stromschwächungen erzeugenden, Gegenströme bezeichnen wollen, ohne zu bedenken, daſs dieselben in Schlieſsungsbögen von verschiedenem Widerstande auftreten, sich mithin umgekehrt wie die Quadrate derselben verhalten.

XXII. *Stereoskop mit beweglichen Bildern.*

Hr. J. G. Halske, mit Hrn. W. Siemens Gründer und Besitzer der durch ihre groſsartigen Leistungen rühmlichst bekannten Telegraphenbau-Anstalt hieselbst, hat mir kürzlich eine stereoskopische Zeichnung von seiner Erfindung übergeben, die einen Weg eröffnet, welcher, weiter verfolgt, gewiſs noch zu mancher Anwendung von überraschender Wirkung führen wird. Sie beschränkt sich bis jetzt nur auf einen einfachen Fall, zeigt aber deutlich wie man zu verfahren habe, um von einem einzigen Paar Figuren, deren Theile die gehörige Verschiebbarkeit besitzen, sowohl ein vertieftes als ein erhobenes stereoskopisches Bild zu erhalten, und den Uebergang von dem einen zum andern beobachten zu können.

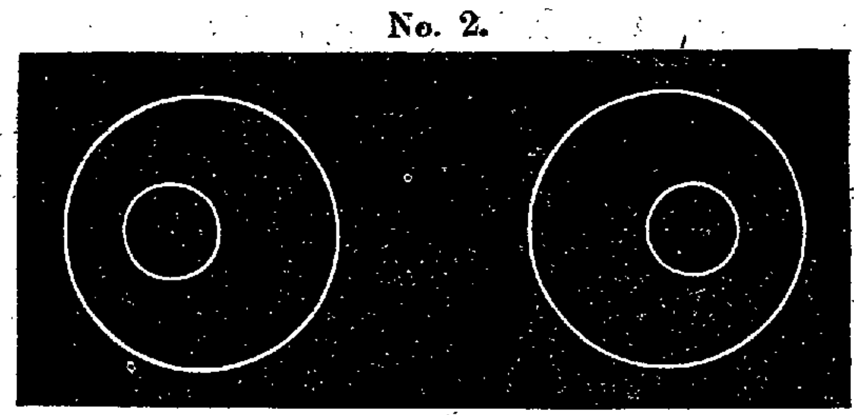
Bekanntlich erhält man von einem Figurenpaar, wie das No. 1, wenn man es in das Stereoskop bringt, oder

No. 1.



auch mit blofsen Augen gehörig betrachtet, den Eindruck eines erhobenen Kegels, und von No. 2 den eines ver-

No. 2.



tieften. Hrn. Halske's Zeichnung ist nun so eingerichtet, dafs sich, durch eine ähnliche Vorkehrung wie man sie bei Neujahrswünschen findet, die kleinen Kreise in Richtung der Linie, welche die Mittelpunkte der grofsen verbinden würde, verschieben lassen, so dafs man Fig. 1 in Fig. 2 verwandeln kann und umgekehrt. Dabei geht der erhobene stereoskopische Kegel in einen vertieften über, und dazwischen, wenn die Mittelpunkte der kleinen Kreise mit denen der grofsen zusammenfallen, sieht man eine plane Figur.

Auch ein Drehen der Zeichnungen in der Ebene des Papiers bringt ähnliche überraschende Erscheinungen hervor.

XXIII. *Reinigung mifsfarbig gewordener silberner Gegenstände; von Rud. Böttger.*

Mir ist es gelungen, *silberne* Gegenstände aller Art, welche durch die Zeit so mifsfarbig, und durch Schwefelwasserstoffgas-Exhalationen zum Theil so angelaufen waren, dafs ihre vollständige Säuberung und Reinigung auf keine Weise, selbst nicht durch den bekannten Sud der Silberarbeiter gelingen wollte, auf *elektrolytischem* Wege in einer unglaublich kurzen Zeit völlig wieder wie neu herzustellen. Zu

dem Ende bringt man eine gesättigte Lösung von Borax in Wasser, oder eine Aetzkalilauge von mäfsiger Concentration, in heftiges Sieden, und taucht hierin die in ein siebartig durchlöchertes Gefäfs von *Zink* gelegten mifsfarbigen Gegenstände ein. Wie durch einen Zauber sieht man da die grauen und schwarzen, gröfstentheils aus einem dünnen Anfluge von Schwefelsilber bestehenden Stellen verschwinden und die Gegenstände im schönsten Silberglanze wieder hervortreten. In Ermangelung eines Zinksiebes läfst sich derselbe Zweck auch dadurch erreichen, dafs man die in eine der genannten siedenden Flüssigkeiten eingetauchten Gegenstände an verschiedenen Stellen mit einem *Zinkstäbchen berührt*. (Aus dem Jahresbericht des physikalischen Vereins zu Frankfurt v. 1856; vom Verfasser mitgetheilt.)

XXIV. *Einsenkung von Central-Australien.*

(Aus einem Briefe des Dr. J. Palacky in Prag an Prof. C. Ritter hieselbst.)

— Die Angabe Sturt's, dafs der Torrenssee unter dem Meere liege, brachte mich auf den Gedanken, dafs Central-Australien sehr tief liegen müsse. Ich fand leider keine andere Angabe als in Sturt, Bd. II, S. 299, wo, bei Cannedy's Route am Victoriaflufs, erzählt wird, dafs unter 25° 55′ 37″ und 142° 24′ das Wasser im Lager (bei 64° F. Lufttemperatur) bei 214° F. gekocht habe. Prof. Coristka, der die Höhenmessungen unserer geologischen Reichs-Anstalt vornimmt, unterzog sich, auf meine Bitte, der Berechnung dieser Daten und fand, dafs, wenn dieselben richtig sind, dieser Punkt 306 Meter unter dem Meere liege.

XXV. *Berichtigung zu der Abhandlung von Th. Simmler und H. Wild.*

Durch Versehen beim Abschreiben sind ein Paar Formeln in dieser Abhandlung unrichtig dargestellt.

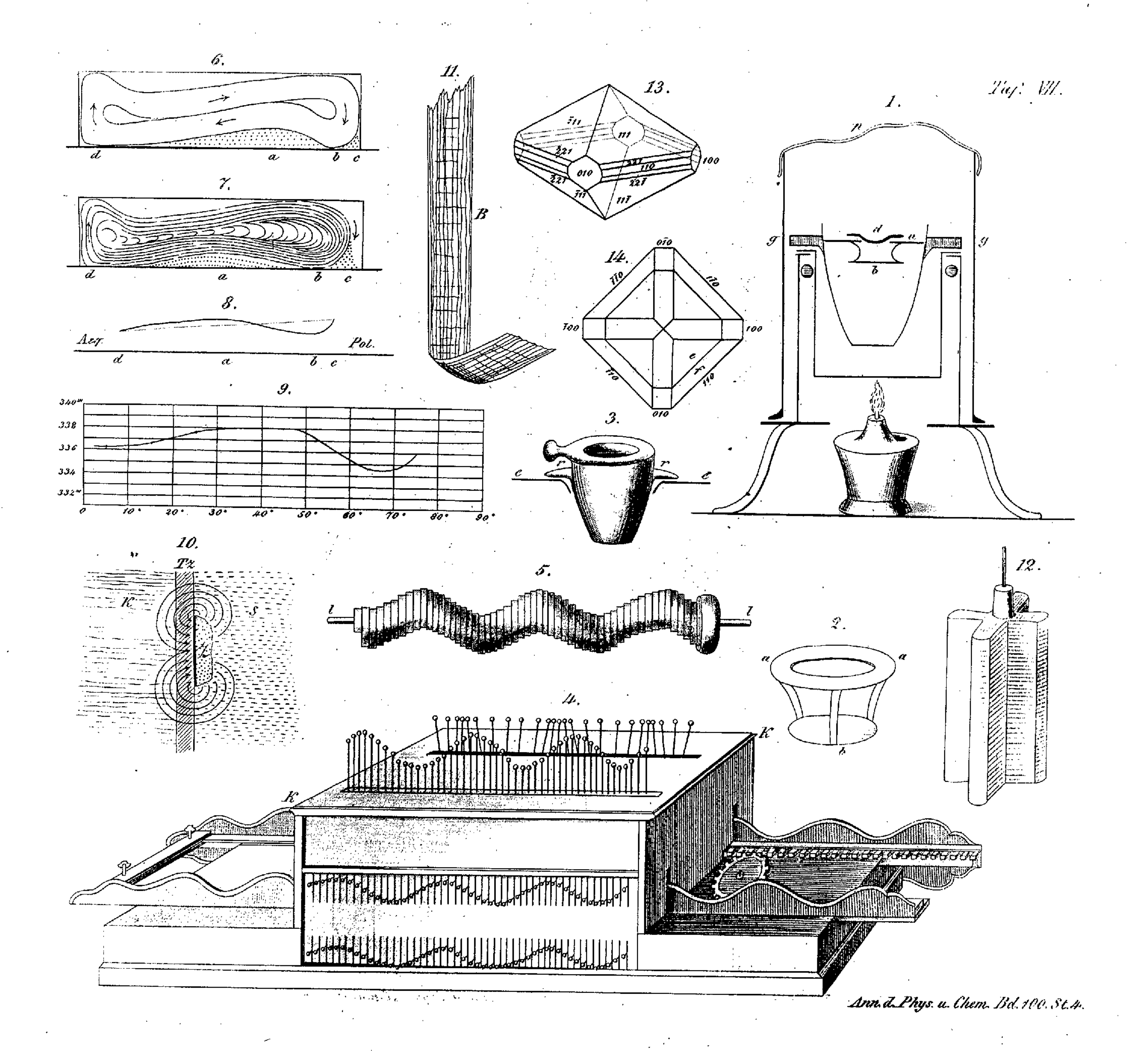
Auf Seite 227 (Heft 2 dieses Bandes) soll die erste Formel heifsen:

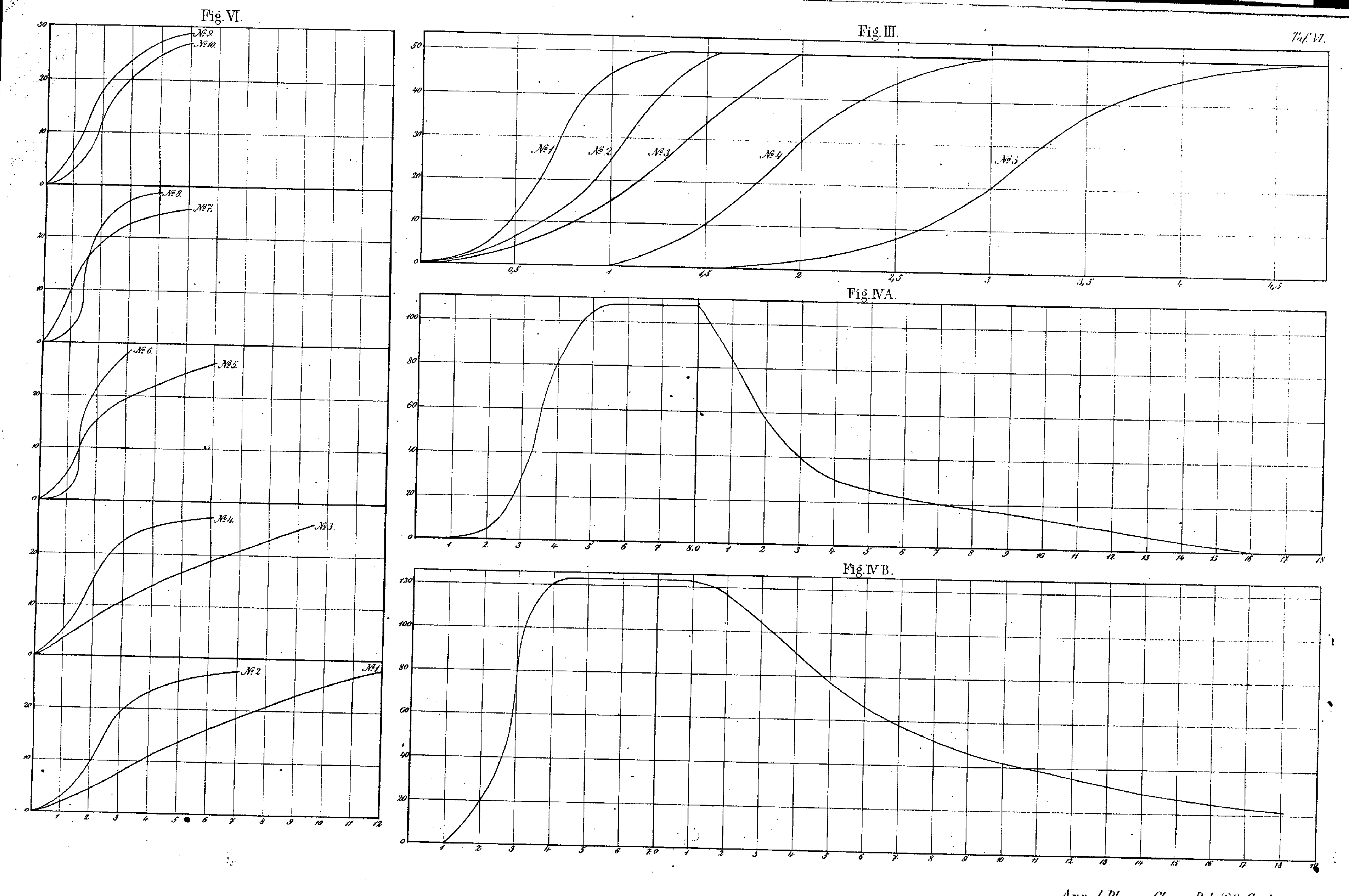
$$Q_1 = \frac{8u_0 q h}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{\cos\frac{(2p+1)\pi}{4h}(h_2+h_1)\cos\frac{(2p+1)\pi}{4h}(h_2-h_1)}{(2p+1)^2} \times \left\{1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kT}\right\},$$

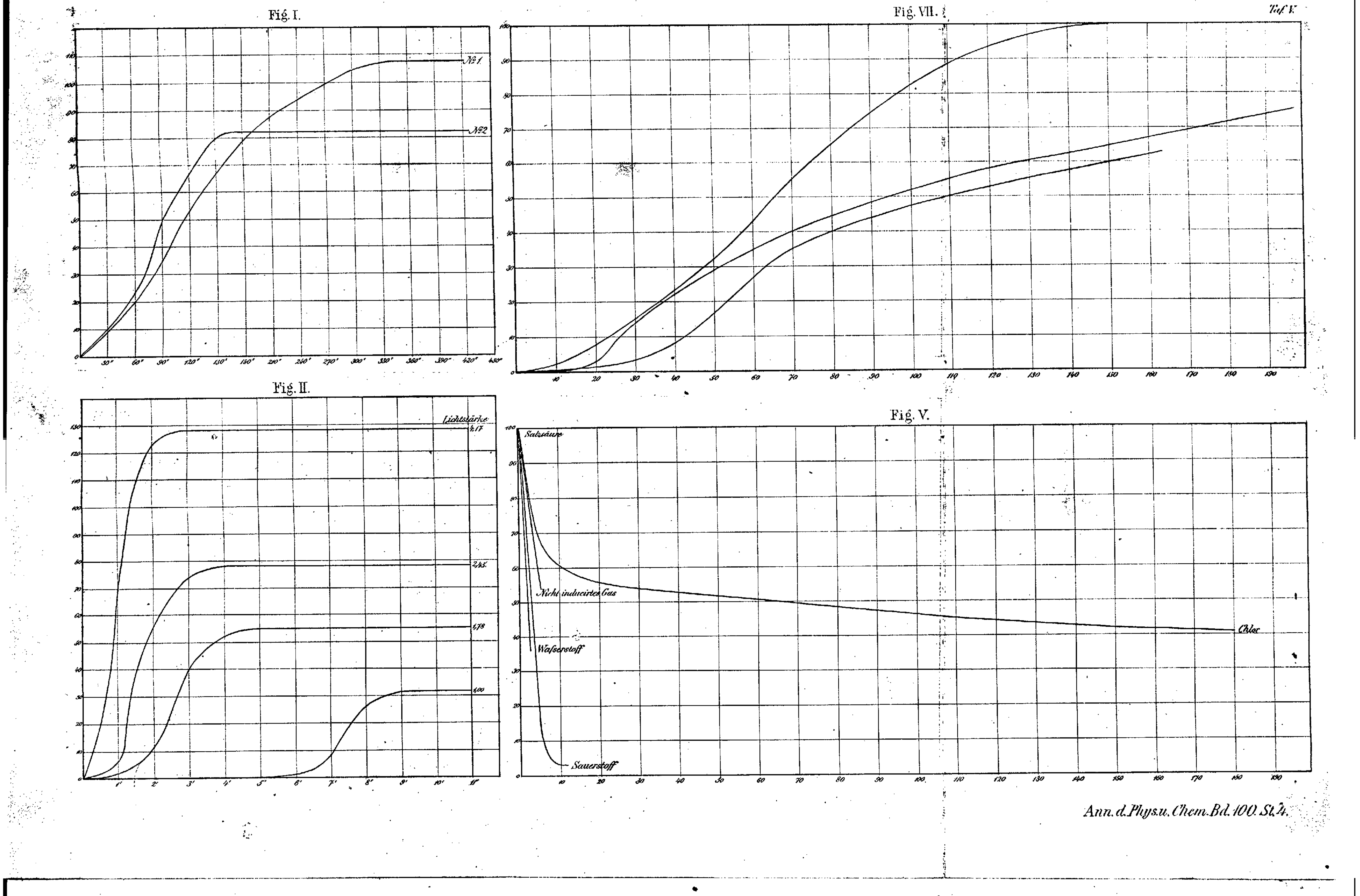
und die Gleichung (10) auf derselben Seite soll ersetzt werden durch folgende:

$$Q = \frac{4\sqrt{3}.u_0 q h}{\pi^2}\left\{\cos\frac{\pi}{10}.\left(1 - \frac{1}{11^2} - \frac{1}{19^2} - \ldots\right) + \right.$$
$$+ \cos\frac{3\pi}{10}.\left(\frac{1}{7^2} - \frac{1}{13^2} - \frac{1}{17^2} - \ldots\right) -$$
$$\left. - \cos\frac{\pi}{10} e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} - \frac{1}{7^2}\cos\frac{3\pi}{10}.e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 kT} + \ldots \right\}.$$

Gedruckt bei A. W. Schade in Berlin, Grünstr. 18.


Taf. VII.
6.
d
a
b
c
7.
d
a
b
c
8.
Aeq.
Pol.
d
a
b
c
9.
340'''
338
336
334
332'''
0
10°
20°
30°
40°
50°
60°
70°
80°
90°
10.
Tz
K
S
11.
B
13.
100
010
111
110
221
14.
010
110
100
3.
e
r
r
e
1.
p
g
g
d
a
b
5.
l
l
2.
a
a
b
12.
4.
K
K


Fig. VI.
№ 9
№ 10
№ 8
№ 7
№ 6
№ 5
№ 4
№ 3
№ 2
№ 1
Fig. III.
Taf. VI.
№ 1
№ 2
№ 3
№ 4
№ 5
Fig. IV A.
Fig. IV B.



Taf. V.
Fig. I.
№ 1.
№ 2.
Fig. VII.
Fig. II.
Lichtstärke
4,17
2,45
1,78
1,00
Fig. V.
Salzsäure
Nicht inducirtes Gas
Chlor
Wasserstoff
Sauerstoff